

# Die Bildung nichtoxidischer Sauerstoffphasen an Ru(0001):

Von den ersten Stufen der Sauerstoffaufnahme bis zur  
Oxidation

## DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)  
im Fach Physik

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
Humboldt-Universität zu Berlin

von  
Herr Dipl.-Phys. Raoul Blume  
geboren am 29.07.1967 in Braunschweig

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:  
Prof. Dr. Jürgen Mlynek

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:  
Prof. Thomas Buckhout, PhD

Gutachter:

1. Prof. Dr. Horst Niehus
2. Priv.-Doz. Dr. Artur Böttcher
3. Prof. Dr. Recardo Manzke

eingereicht am: 10. Februar 2005  
Tag der mündlichen Prüfung: 08. Juli 2005

## Abstract

The aim of the thesis presented here was the investigation of the formation of non oxidic oxygen phases on the Ru(0001) surface. Smooth and defect rich surfaces were exposed to high oxygen pressures ( up to 1 *bar*) at moderate temperatures ( $\leq 550$  *K*). The characterisation was performed under UHV conditions using Thermal Desorption Spectroscopy (TDS), Scanning Photoemission Microscopy (SPEM), Thermal Energy Atomic Scattering (TEAS), Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) and Low Energy Electron Diffraction (LEED) as well as In situ by the In Situ X-Ray Photoelectron Spectroscopy (In Situ XPS).

The application of this Low Temperature preparation procedure (LT) leads to an Oxygen uptake up to 3 *MLE* of "subsurface" oxygen into a smooth Ru(0001) surface without the typical indications of oxidation (*MLE*: Monolayer Equivalent). The accumulation of oxygen beneath the surface starts immediatly after the completion of a full chemisorbed layer. Here, the local saturation of the adsorbed oxygen is the decisive step. Diffusion of oxygen directly through the chemisorbed layer only slightly contributes to the overall uptake. Oxygen is mostly accomodated in the vicinity of the surface via surface defects which has been shown on defect rich surfaces created by mild  $Ar^+$  sputtering. The maximum oxygen capacity is 10 *Atoms/Defect*. The uptake is thermally activated with an activation energy of 0.15 *eV*.

The oxygen uptake causes a massive structural change of at least the top two ruthenium layers. Whereas the ruthenium atoms of the first layer are coordinated with up to four, those of the second layer are coordinated with up to two oxygen atoms. These binding condition are metastable and can be changed by annealing the surface. With reaching the desorption temperature two distinct desorption peaks are observed with TDS. For an accumulation of about 0.5 *MLE* of "subsurface" oxygen the desorption proceeds exclusively at the characteristic temperature of the chemisorbed layer at 1040 *K*. With further increasing oxygen contents underneath the topmost ruthenium layer the bond of the chemisorbed oxygen is reduced leading to an additional desorption feature at a lower temperature of  $\sim 950$  *K*.

The "subsurface" phases formed that way can be considered as a precursor to the oxide formation. In an intermediate preparation range in between 550 and 600 *K* for very high oxygen exposures the formation of oxidic phases are observed whose spacial dimensions cannot be resolved with SPEM.

The onset of oxide formation is characterized by the growth of  $RuO_2(110)$  oxide domains in dependence of oxygen exposure and sample temperature.

The areas in between the oxide domains do not spectroscopically resemble either the chemisorbed layer or the oxide. In fact they show the features of a strongly distorted and oxygen enriched surface.

**Keywords:**

ruthenium, oxygen, subsurface, oxide

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Bildung nichtoxidischer Sauerstoffphasen auf der Ru(0001)-Oberfläche untersucht. Dazu wurden glatte und defektreiche Oberflächen einem hohen Sauerstoffdruck (bis 1 *bar*) bei moderaten Temperaturen ( $\leq 550$  K) ausgesetzt. Die Charakterisierung der Oberflächen erfolgte im UHV mit der Thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS), der Scanning Photoemission Microscopy (SPEM), der atomaren Streuung thermischer Heliumatome (TEAS), der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) und der Streuung langsamer Elektronen (LEED) sowie in-Situ mit der In-Situ-Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.

Die Anwendung der Low-Temperature-Präparation (LT) führt bei hohen Expositionen zur Aufnahme von bis zu 3 *MLE* "Subsurface"-Sauerstoff in eine glatte Ru(0001)-Oberfläche ohne die typischen Anzeichen für eine Oxidbildung (MLE: Monolagen Äquivalent). Die Sauerstoffaufnahme setzt erst nach Vervollständigung der Chemisorptionslage bei 1 *MLE* ein, wobei eine lokale Sauerstoffsättigung der bestimmende Faktor ist. Die Einbringung direkt über die Chemisorptionslage trägt nur zu einem kleinen Teil zum Gesamtsauerstoffgehalt bei. Der weitaus größte Teil der Sauerstoffaufnahme in die Oberfläche erfolgt über Oberflächendefekte, wie an künstlich durch  $Ar^+$ -Sputtern defektierten Oberflächen gezeigt werden konnte. Die maximale Sauerstoffkapazität beträgt 10 *Atome/Defekt*. Die Sauerstoffaufnahme ist thermisch aktiviert mit einer Aktivierungsenergie von 0.15 eV.

Die Sauerstoffaufnahme verursacht eine starke strukturelle Umordnung mindestens der beiden obersten Rutheniumlagen, wobei Rutheniumatome der ersten Lage mit bis zu vier, solche der zweiten Lage mit bis zu zwei Sauerstoffatomen koordiniert werden. Die Bindungsverhältnisse sind metastabil und können durch Tempern der Oberfläche bis zur Sauerstoffdesorptionstemperatur verändert werden. Bei Erreichen der Desorptionstemperatur werden zwei Desorptionsmaxima mit TDS beobachtet. Bis zur Aufnahme einer kritischen "Subsurface"-Sauerstoffmenge von etwa 0.5 *MLE* in die Oberfläche erfolgt die Desorption ausschließlich bei der für die vollständige Chemisorptionslage charakteristischen Desorptionstemperatur von 1040 K. Durch die weitere Aufnahme von Sauerstoff unter die oberste Rutheniumlage wird die Bindung des chemisorbierten Sauerstoffs an diese Lage geschwächt. Dies äußert sich durch eine erniedrigte Desorptionstemperatur von  $\sim 950$  K.

Die gebildeten "Subsurface"-Phasen stellen einen Vorläuferzustand zur Oxidbildung dar. In einem Übergangsbereich der Präparation zwischen 550

und 600  $K$  wird bei sehr hohen Expositionen die Bildung von oxidischen Phasen beobachtet, deren räumliche Ausdehnung unterhalb der maximalen Auflösung des SPEM liegt.

Das Einsetzen der Oxidbildung ist charakterisiert durch expositions- und temperaturabhängig wachsende  $\text{RuO}_2(110)$ -Oxidomänen. Zwischen den Domänen liegende Bereiche zeigen keine spektroskopische Übereinstimmung mit der Chemisorptionslage oder Oxiden. Vielmehr weisen diese Bereiche Eigenschaften einer stark verzerrten, mit Sauerstoff angereicherten Oberfläche auf.

**Schlagwörter:**

Ruthenium, Sauerstoff, Subsurface, Oxid

# Widmung

Die Arbeit sei allen gewidmet, die Spaß an der Physik haben und ihn beim Lesen nicht verlieren!

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Die Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) . . . . .	4
2.2	Elektronenspektroskopien . . . . .	7
2.2.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	8
2.2.2	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) . . . .	11
2.2.3	Augerelektronenspektroskopie (AES) . . . . .	12
2.3	Atomare Heliumstreuung (TEAS) . . . . .	13
2.4	Die Beugung langsamer Elektronen (LEED) . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau und Probenpräparation</b>	<b>19</b>
3.1	Die Meßkammern . . . . .	19
3.1.1	Aufbau der Molekularstrahlapparatur . . . . .	19
3.1.2	Scanning Photoemission Microscopy (SPEM) . . . . .	21
3.1.3	In-Situ-XPS . . . . .	23
3.1.4	HRXPS . . . . .	25
3.2	Probenpräparation . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Die saubere Ru(0001)-Oberfläche</b>	<b>29</b>
4.1	Eigenschaften von Ruthenium . . . . .	29
4.2	Spektroskopische Charakterisierung der sauberen Oberfläche .	30
<b>5</b>	<b>Bildung nichtoxidischer Sauerstoffphasen in Ru(0001)</b>	<b>35</b>
5.1	Aufnahme von Sauerstoff in den oberflächennahen Bereich . .	35
5.2	Kinetik der Sauerstoffaufnahme: Erste Folgerungen . . . . .	50
<b>6</b>	<b>Die Rolle von Oberflächendefekten bei der Sauerstoffaufnahme</b>	<b>56</b>
6.1	Charakterisierung der Rauigkeit . . . . .	56
6.2	Auswirkungen der Rauigkeit auf die TDS: $\beta$ -Peak . . . . .	60

6.3	Weitere Folgerungen zur Kinetik der Sauerstoffaufnahme . . .	72
<b>7</b>	<b>XPS-Untersuchungen an nichtoxidischen Sauerstoffphasen in Ru(0001)</b>	<b>76</b>
7.1	Bindungsverhältnisse während der Präparation und Konsequenz für die Anpassungsstrategie . . . . .	76
7.2	Lateraler chemischer Kontrast . . . . .	82
7.3	Bindungszustände bei hohen Expositionen . . . . .	85
7.4	Einfluß der Defekte . . . . .	88
7.5	Thermische Einflüsse (Vergleich mit TDS) . . . . .	92
<b>8</b>	<b>Übergang zu Oxiden</b>	<b>97</b>
8.1	Keimbildung . . . . .	97
8.2	Subsurface vs. Oxide . . . . .	106
<b>9</b>	<b>Schlußfolgerungen</b>	<b>110</b>
9.1	Zustandsdiagramm . . . . .	110
9.2	Modell . . . . .	112



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Übersicht über die Prozesse beim Auslösen von Elektronen . . .	7
2.2	Energieschema der Photoemission . . . . .	9
2.3	Aufbau eines Retarding Field Analysers . . . . .	13
2.4	Unterschied der Eindringtiefe von Elektronen und Helium- atomen in eine Oberfläche . . . . .	14
2.5	Schematische Darstellung einer 4-Gitter-LEED-Optik . . . . .	16
3.1	Schematischer Aufbau der Analyse- und Strahlkammer . . . . .	20
3.2	Probenhalterung . . . . .	21
3.3	Schematischer Aufbau der ESCA-Microscopy-Beamline . . . . .	22
3.4	Schematischer Aufbau der In-Situ-XPS-Apparatur . . . . .	24
4.1	$RuO_4$ -Komplex und $RuO_2$ in Rutilstruktur . . . . .	30
4.2	LEED-Beugungsmuster einer sauberen Ru(0001)-Oberfläche . .	31
4.3	Auger-Spektrum der sauberen Ru(0001)-Oberfläche. . . . .	32
4.4	UP-Spektrum einer sauberen Ru(0001)-Oberfläche. . . . .	33
4.5	XP-Spektrum und Bild des chemischen Kontrasts einer sau- beren Ru(0001)-Oberfläche. . . . .	34
5.1	TDS nach Präparation bei $T_P = 600\text{ K}$ . . . . .	36
5.2	TDS nach Präparation bei $T_P = 475\text{ K}$ . . . . .	39
5.3	TDS im Bereich des cus-Sauerstoffs . . . . .	41
5.4	Vergleich der Valenzbandspektren einer sauberen und einer oxidierten Ru(0001)-Oberfläche mit Spektren einer "Subsur- face"-Oberfläche . . . . .	43
5.5	Vergleich der TDS einer glatten und einer gesputterten mit $10^{11}\text{ L}$ bei $T_P = 475\text{ K}$ präparierten Ru(0001)-Oberfläche . . .	45
5.6	Gegenüberstellung der Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi$ , der auf- genommenen Sauerstoffmenge und der LEED-Überstruktur . .	47
5.7	Gegenüberstellung der TD-Spektren im LT- und HT-Bereich für einen Sauerstoffgehalt von $3\text{ MLE}$ . . . . .	49

5.8	TD-Spektren im LT-Bereich bei $T_P = 525\text{ K}$ bei Expositionen zwischen $10^4$ und $10^{11}\text{ L}$ . . . . .	51
5.9	TD-Spektren im LT-Bereich nach Exposition von $10^{11}\text{ L O}_2$ bei verschiedenen Präparationstemperaturen . . . . .	52
5.10	UP-Spektren im LT-Bereich nach Exposition von $10^{11}\text{ L O}_2$ bei verschiedenen Präparationstemperaturen . . . . .	53
6.1	Entwicklung der mittleren Rauigkeit mit der Sputterzeit . . .	57
6.2	He-Streuintensität in Abhängigkeit von der Probertemperatur für verschiedene mittlere Oberflächenrauigkeiten . . . . .	59
6.3	TDS einer rauhen und einer glatten Oberfläche bei $T_P = 460\text{ K}$ und Expositionen zwischen $10^3$ und $2 \cdot 10^9\text{ L}$ . . . . .	61
6.4	Gesamte aufgenommene Sauerstoffmenge für eine raue und eine glatte Oberfläche in Abhängigkeit von der Exposition. . .	62
6.5	UP-Spektren einer glatten und einer rauhen Oberfläche nach Expositionen von $10^8\text{ L}$ und $10^{11}\text{ L}$ . . . . .	64
6.6	$\Delta\Phi$ einer rauhen ( $\rho = 0.4$ ) und einer glatten Oberfläche in Abhängigkeit von der Gesamtsauerstoffmenge. . . . .	66
6.7	Verhältnis $\eta$ der über $\alpha$ und $\beta$ desorbierten Sauerstoffmengen $C_\alpha$ und $C_\beta$ . . . . .	68
6.8	$C_\beta$ in Abhängigkeit von der Defektdichte und der mittleren Rauigkeit $\rho$ . . . . .	69
6.9	TD-Spektren einer rauhen Oberfläche nach Exposition von $10^{11}\text{ L O}_2$ bei verschiedenen Präparationstemperaturen . . . .	70
6.10	Entwicklung des gesamten und des defektvermittelten Sauerstoffgehalts, einer mit $10^{11}\text{ L}$ präparierten Oberfläche in Abhängigkeit von der Probertemperatur . . . . .	71
6.11	Entwicklung der Desorptionsmaxima einer glatten Oberfläche bei $T_P = 475\text{ K}$ bei verschiedenem Druck und verschiedener Expositionsduer . . . . .	73
7.1	Ru $3d5/2$ -XPS-Serie, gemessen In-Situ an einer glatten Oberfläche bei $T_P = 500\text{ K}$ und Exposition zwischen $10^{-8}$ und $2\text{ mbar}$ . . . . .	77
7.2	Anpassung des Spektrums 12 aus 7.1 nach Abschalten von $T_P$ und dem Druck. . . . .	79
7.3	Verschiebung der Bindungsenergien der Ru $3d5/2$ -Linie der ersten und zweiten Lage in Abhängigkeit der Sauerstoffkoordination . . . . .	81

7.4	Lokale Inhomogenität der elektronischen Zustände für eine glatte Ru(0001)-Oberfläche mit einem Sauerstoffgehalt von 1 und 3 <i>MLE</i> . . . . .	83
7.5	Vergleich von Ru3d5/2-XP-Spektren einer glatten mit 1, 1.5 und 3 <i>MLE</i> Sauerstoff geladenen Oberfläche . . . . .	86
7.6	Ru3d5/2-XP-Spektrum nach Langzeitexposition einer glatten Oberfläche bei $T_P = 425\text{ K}$ . . . . .	89
7.7	Ru3d5/2-XP-Spektren einer rauhen, mit 1, 2 bzw. 4 <i>MLE</i> Sauerstoff geladenen Oberfläche . . . . .	91
7.8	Ru3d5/2-XP-Spektren einer bei $T_P = 475\text{ K}$ mit 3 <i>MLE</i> Sauerstoff geladenen glatten Oberfläche vor und nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen. . . . .	93
7.9	Übersicht der relativen Intensitätsänderungen der Emissionslinien durch das Tempern. . . . .	94
7.10	$RuO_3$ - und $O_2$ -Desorption einer zu $10^{11}\text{ L}$ bei $T_P = 425\text{ K}$ exponierten glatten Oberfläche. . . . .	96
8.1	Ru3d5/2-XP-Spektren einer glatten Oberfläche nach Präparation bei verschiedenen $T_P$ und Expositionen . . . . .	98
8.2	$O_2$ -Desorption nach Präparation einer glatten Oberfläche mit einer Exposition von $5 * 10^{13}\text{ L}$ bei $T_P = 475, 500, 525$ und $550\text{ K}$ . . . . .	101
8.3	Vergleich der Entwicklung der $O_2$ - und $RuO_3$ -Desorption bei jeweils gleichen Expositionen von $5 * 10^{13}\text{ L}$ $O_2$ bei $T_P = 475, 500$ und $525\text{ K}$ . . . . .	102
8.4	Vergleich eines Ru-Augerspektrums einer sauberen Oberfläche mit denen nach verschiedenen Sauerstoffexpositionen bei $T_P = 500$ bzw. $750\text{ K}$ . . . . .	104
8.5	Gegenüberstellung des chemischen Kontrasts und der zugehörigen XP-Spektren einer stark oxidierten Oberfläche. . . . .	106
8.6	Oxidomänenwachstum im chemischen Kontrast. . . . .	108
9.1	Zustandsdiagramm der glatten Ru(0001)-Oberfläche für Präparation im LT- und HT-Bereich. . . . .	111
9.2	Kugelmodell der Sauerstoffaufnahme . . . . .	113

# Tabellenverzeichnis

5.1	Übersicht über die verschiedenen Bedeckungen und LEED-Überstrukturen bei Sauerstoffchemisorption. . . . .	37
7.1	Übersicht über die Bindungsenergien der verschiedenen Sauerstoffkoordinationen der ersten und zweiten Rutheniumlage .	80

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Herstellung vieler, heutzutage selbstverständlich genutzter Produkte erfolgt unter dem enormem Aufwand von chemischen und energiewirtschaftlichen Ressourcen. Der Einsatz von geeigneten Katalysatoren ermöglicht es häufig, diesen Aufwand zu reduzieren und den Herstellungsprozeß für eine Massenproduktion zu optimieren. Die Verbesserung bekannter und die Entwicklung neuer chemischer Prozesse ist daher eng mit der Charakterisierung und Entwicklung der Katalysatoren verknüpft.

Bei katalytischen Reaktionen kommt den Übergangsmetallen eine wichtige Rolle zu. Sowohl in metallischer Form als auch als Metalloxid oder in anderen komplexen Verbindungen dienen sie als leistungsfähige Auslöser für verschiedenste Reaktionen. Ein sehr vielseitig einsetzbares Material stellt dabei das Ruthenium dar. Es kann sowohl in der homogenen als auch heterogenen Katalyse eingesetzt werden. So wird es in verschiedenen Hydratisierungsreaktionen, organischen Rutheniumverbindungen (z. B. [41], [98], [111]), der Metathese von Olefinen (z. B. [115] oder in Brennstoffzellen verwendet [59], [128]).

Gerade in der praktischen Anwendung, wie z. B. der Abgasreinigung, ist die CO-Oxidation von großem Interesse. Dieser Prozeß wird durch die Metalle der Platingruppe sehr wirksam heterogen katalysiert. Die katalytischen Reaktionen erfolgen normalerweise unter sehr hohen Drücken und Temperaturen, was ihre Charakterisierung auf mikroskopischer Skala praktisch unmöglich macht. Daher werden solche Reaktionen normalerweise an gut definierten Einkristalloberflächen unter UHV-Bedingungen untersucht. Die meisten Übergangsmetalle bleiben auch unter UHV-Bedingungen aktiv, solange Sauerstoff- und CO-Bedeckungen im Gleichgewicht bleiben [94]. Eine Ausnahme von dieser Regel ist das Ruthenium. Während es unter hohem Druck und hoher Temperatur außerordentlich aktiv ist ([26], [95], findet unter UHV-Bedingungen praktisch keine CO-Oxidation statt [80]. Dieses so-

genannte Pressure-Gap konnte überbrückt werden durch Präparation von Ru(0001)-Oberflächen bei moderatem Druck bis zu  $10^{-3}$  mbar und hoher Probertemperatur ab 600 K [23]. Solche Oberflächen, mit einem Sauerstoffgehalt von mehr als 3 MLE, weisen eine außerordentlich hohe Reaktivität bei der CO-Oxidation auf [27]. Wie sich herausstellte, sind die Oberflächen mit ausgedehnten RuO<sub>2</sub>(110)-Domänen bedeckt [28], welchen die hohe Aktivität zugeschrieben wird [90].

Zur Prozeßoptimierung in der realen Katalyse ist es einerseits von großem Interesse die Parameter für die CO-Oxidation, z. B. die Temperatur, auf ein wirtschaftlich günstigeres Niveau zu bringen. Andererseits müssen die elementaren Prozesse von der einsetzenden Sauerstoffadsorption bis zur Oxidbildung auf den Katalysatoroberflächen verstanden werden. Die Morphologie der Oxiddomänen hängt stark von den Oxidationsbedingungen ab und war bereits Gegenstand verschiedener Arbeiten [21], [22]. Demgegenüber ist über die frühen bis mittleren Bildungsstufen von Ruthenium-Sauerstoff Phasen praktisch nichts bekannt. Zur Erzeugung von nichtoxidischen Sauerstoffphasen wurde in der vorliegenden Arbeit der Ansatz der Präparation unter hohem Druck (bis 1 bar) und moderaten Temperaturen zwischen 300 und 600 K gewählt. Über die so erzeugten Übergangszustände zwischen Chemisorptions- und Oxidphasen können große Mengen Sauerstoff bis zu 4 MLE ohne Bildung von Volumenoxiden im oberflächennahen Bereich gespeichert werden.

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die mit nichtoxidischen Ruthenium-Sauerstoff-Phasen präparierten Ru(0001)-Oberflächen mit Hilfe verschiedener UHV-Meßmethoden charakterisiert. Die Arbeit ist dabei wie folgt gegliedert:

Kapitel 2 gibt eine Einführung in die verwendeten experimentellen Verfahren.

Kapitel 3 beschreibt den Aufbau der verschiedenen UHV-Apparaturen und die Probenpräparation.

In Kapitel 4 wird ein Überblick über die Eigenschaften von Ruthenium im allgemeinen und einer definierten, sauberen Ru(0001)-Oberfläche im besonderen gegeben.

In Kapitel 5 werden Ergebnisse auf der Basis von TDS, LEED und UPS vorgestellt, die unter LT- (Low Temperature) Bedingungen erzeugte nichtoxidische Sauerstoffphasen von RuO<sub>2</sub>(110) abgrenzen.

Kapitel 6 beleuchtet anhand von TEAS, TDS, UPS und LEED den Einfluß von Oberflächendefekten auf die oxidfreie Sauerstoffaufnahme.

In Kapitel 7 werden XPS-Untersuchungen zu den Bindungsverhältnissen während und nach der Präparation diskutiert. Durch thermische Behandlung der Oberflächen werden Veränderungen der Bindungsverhältnisse bis zur Desorption des Sauerstoffs verfolgt.

Kapitel 8 beschäftigt sich mit den präparationellen Bedingungen für den Übergangsbereich zwischen nichtoxidischen und oxiddominierten Oberflächen. Eine spektroskopische Charakterisierung dieses Bereiches wird vorgestellt.

In Kapitel 9 werden alle Ergebnisse in einem Zustandsdiagramm zusammengefaßt und auf dessen Basis ein Modell der Sauerstoffaufnahme und der Phasenumwandlungen bis zur Desorption entwickelt.

# Kapitel 2

## Grundlagen

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Charakterisierung der Mechanismen zur Sauerstoffaufnahme der Rutheniumoberfläche vor dem unmittelbaren Einsetzen der eigentlichen Oxidbildung. Eine Beschreibung dieser Mechanismen kann über die Wechselwirkung der Probenoberfläche mit Licht, Elektronen, Atomen oder Molekülen erfolgen. Viele gängige Untersuchungsmethoden nutzen solche Wechselwirkungen aus. Die Anwendung der Untersuchungsmethoden setzt zum einen eine ungestörte Ausbreitung von Teilchen etc. voraus, zum anderen soll die Probenoberfläche möglichst im präparierten Zustand verbleiben. Aus diesem Grund werden die Untersuchungen unter UHV-Bedingungen durchgeführt. In diesem Kapitel soll zunächst ein Überblick über die verwendeten Analysemethoden und die ihnen zugrunde liegenden physikalischen Prinzipien gegeben werden.

### 2.1 Die Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Die Thermische Desorptionsspektroskopie gilt als wichtigste Standardtechnik der Oberflächenphysik zur Charakterisierung der Bindungsenergien von adsorbierten Teilchen [55] und der Bestimmung von relativen Bedeckungen einer Oberfläche mit einem Adsorbat. Ein an einer Festkörperoberfläche adsorbiertes Teilchen befindet sich in einem gebundenen Zustand mit einer Bindungsenergie  $E_B$ . Das Teilchen kann die Oberfläche durch Zufuhr von Energie wieder verlassen, wobei eine Desorptionsenergie  $E_{Des}$ , zusammengesetzt aus  $E_B$  und einer eventuell zu überwindenden Schwelle  $\Delta E$ , aufzubringen ist.

In der Praxis wird eine Oberfläche häufig durch Exposition eines Gases bei einem bestimmten Partialdruck belegt. Nach Erreichen der gewünschten Gasdosis wird das restliche Gas wieder abgepumpt. Anschließend wird



die Temperatur der zu analysierenden Probe linear nach  $T(t) = T_0 + \beta t$  ( $\beta$ : Heizrate in K/s,  $T$ : Temperatur,  $T_0$ : Ausgangstemperatur) erhöht und der Partialdruck des desorbierenden Adsorbats mit einem Massenspektrometer gemessen. Bei einer vernachlässigbar kleinen Leckrate der Vakuumkammer ist die Desorptionsrate dann proportional zum gemessenen Partialdruck. Trägt man die Partialdruckänderung über der Probentemperatur auf, so kann man aus diesem sogenannten TD-Spektrum durch Integration einen relativen Bedeckungsgrad der Oberfläche mit dem Adsorbat bestimmen. Eine absolute Bedeckungsbestimmung erhält man z. B. aus der Kombination von TDS- und LEED-Daten. Durch Bestimmung der Einheitszelle des Adsorbats mit LEED kann die Anzahl der Atome pro Monolage ermittelt und damit die TD-Spektren kalibriert werden.

Änderungen in der Adsorbatbelegung werden durch eine Ratengleichung nach Polanyi-Wigner beschrieben:

$$-\frac{d\Theta}{dt} = \nu_n(\Theta)\Theta^n \exp\left(\frac{-E_{Des}(\Theta)}{RT}\right). \quad (2.1)$$

Hier ist  $\Theta$  die momentane Bedeckung mit einem Adsorbat,  $\nu(\Theta)$  der Frequenzfaktor,  $n$  die Desorptionsordnung,  $R$  die Gaskonstante und  $E_{Des}(\Theta)$  die Aktivierungsenergie für die Desorption. Die Desorptionsordnung  $n$  hängt unmittelbar mit der Desorptionskinetik zusammen. Es lassen sich drei wichtige Fälle unterscheiden:

- 0. Ordnung: Die Desorptionsrate ist unabhängig von der Bedeckung. Dieses Verhalten wird zum Beispiel bei der Desorption von Multilagen beobachtet, bei der praktisch ein unbegrenztes Reservoir an desorbierenden Molekülen oder Atomen zur Verfügung steht. Die Desorptionsrate nimmt hier exponentiell mit  $T$  zu.
- 1. Ordnung: Die Desorptionsrate ist proportional zur augenblicklichen Bedeckung, was sich durch eine zunehmende Intensität der Desorptionsmaxima mit der Bedeckung äußert. Die Desorptionspeaks zeigen mit zunehmender Bedeckung keine Änderung der Desorptionstemperatur und weisen eine charakteristische Asymmetrie auf.
- 2. Ordnung: Auch hier ist die Desorptionsrate proportional zur Bedeckung. Im Gegensatz zur Desorption 1. Ordnung wird die Desorptionstemperatur mit zunehmender Bedeckung kleiner und die Peaks haben eine eher symmetrische Form. Peaks mit diesem Verhalten werden hauptsächlich bei rekombinativer Desorption und bei starker repulsiver Wechselwirkung zwischen den einzelnen Adsorbatteilchen (Pseudo-2. Ordnung) beobachtet.

Anhand der Peakform und der Abhängigkeit des Desorptionsmaximums von der Temperatur können also bereits Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Desorptionsprozesse gezogen werden.

Aus der Literatur sind mehrere Verfahren zur Auswertung von TD-Spektren bekannt (u.a. [50]). Nach [100] läßt sich z. B. für eine Desorption 1. Ordnung  $E_{Des}$  direkt aus der Messung der Temperatur des Desorptionsmaximums  $T_{Max}$  bestimmen. Unter Berücksichtigung der linearen Heizrate und der Annahme, daß  $E_d$  unabhängig von der Bedeckung ist, ändert sich Glg. 2.1 zu

$$-\frac{d\Theta}{dT} = \frac{\nu_n(\Theta)\Theta^n}{\beta} \exp\left(\frac{-E_{Des}(\Theta)}{RT}\right). \quad (2.2)$$

Mit  $n = 1$  lautet die Lösung der Glg. 2.2 bei  $T_{Max}$ :

$$\frac{E_{Des}}{RT_{Max}^2} = \frac{\nu_1(\Theta)}{\beta} \exp\left(\frac{-E_{Des}(\Theta)}{RT_{Max}}\right). \quad (2.3)$$

In guter Näherung erhält man daraus nach [100] als Bestimmungsgleichung für  $E_{Des}$ :

$$-\frac{E_{Des}}{RT_{Max}} = \ln\left(\frac{\nu_1(\Theta)T_{Max}}{\beta}\right) - 3.64. \quad (2.4)$$

Mit  $\nu = 10^{13}s^{-1}$ , dem typischen Wert für eine Festkörpergitterschwingung, gilt diese Näherung mit einer Genauigkeit von 1.5 % im Bereich  $10^8 < (\nu_1/\beta) < 10^{13} K^{-1}$ .

Die Zuordnung einer Desorptionsordnung kann jedoch durch die Abhängigkeit von  $E_{Des}$  und  $\nu$  von der Bedeckung  $\Theta$  erschwert werden. Nach der in dieser Arbeit verwendeten Methode von King [68] können TD-Spektren von variierenden Anfangsbedeckungen bei konstanter Heizrate aufgenommen und ihre Peakflächen integriert werden. Durch Logarithmieren der Glg. 2.2 nach:

$$\ln\left|-\frac{d\Theta}{dT}\right| = \ln(\nu_n) + n * \ln(\Theta) + \frac{E_{Des}}{RT} \quad (2.5)$$

gewinnt man damit weitere Informationen über den Desorptionsprozeß. Trägt man die resultierenden Bedeckungen nach Glg. 2.5 als Arrhenius-Plot von  $\ln\left|-\frac{d\Theta}{dT}\right|$  über  $\frac{1}{T}$  auf, so erhält man bei Kenntnis der richtigen Desorptionsordnung eine Gerade der Steigung  $\frac{-E_{des}}{R}$  und dem Achsenabschnitt  $\ln(\nu_n) + n * \ln(\Theta)$ . Hieraus lassen sich dann die Desorptionenergie und der Frequenzfaktor bestimmen.

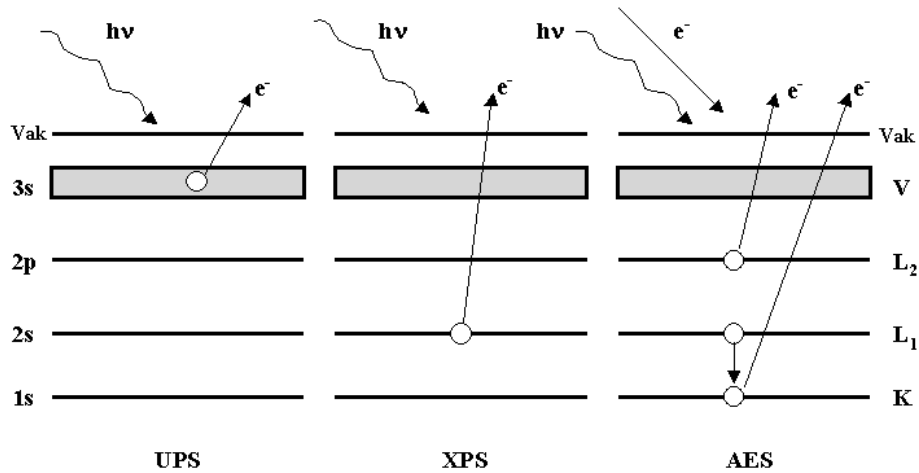


Abbildung 2.1: Übersicht über die Prozesse beim Auslösen von Elektronen bei verschiedenen spektroskopischen Methoden.

## 2.2 Elektronenspektroskopien

Den Photoelektronenspektroskopien liegt der Photoeffekt zugrunde, der von Einstein bereits 1905 beschrieben wurde [43]. Durch die Ionisierung von Atomen durch Photonen oder Elektronen können Elektronen aus einer Probenoberfläche herausgelöst werden, deren kinetische Energie Rückschlüsse auf Bindungszustände, Probenzusammensetzung oder Zustände nahe der Fermienergie zulässt. Dies wird bei verschiedenen spektroskopischen Methoden ausgenutzt. Eine weitere Spektroskopie nutzt einen sekundären Prozeß bei der Wechselwirkung von Licht oder Elektronen bei der Auslösung von Photoelektronen aus der Probe aus. Die dabei entstehenden sogenannten Augerelektronen haben charakteristische kinetische Energien, die ebenfalls Rückschlüsse über die Probenzusammensetzung zulassen.

Abb. 2.1 gibt einen Überblick über die Wechselwirkungsprozesse der in der Oberflächenphysik gängigen Analysemethoden, die **X-Ray-Photoelektronen-Spektroskopie** (XPS) [88], die **Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie** (UPS) und die **Augerelektronen-Spektroskopie** (AES) [44], die im folgenden näher erläutert werden. Wegen der geringen mittleren freien Weglänge von Elektronen im Festkörper sind diese drei Methoden oberflächensensitiv. Die Messung von Tiefenprofilen ist, je nach Anregungsenergie, nur eingeschränkt möglich [113], [121].

### 2.2.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der XPS werden die durch Ionisation der Probenoberfläche ausgelösten Photoelektronen untersucht (Abb. 2.1, Mitte). Die Anregung erfolgt bei dieser Spektroskopie mit Röntgenstrahlung [5], was neben der Ionisation von Valenzelektronen auch die von Rumpfelektronen ermöglicht. Die gemessenen Spektren liefern dabei nicht nur Informationen über die Zusammensetzung, sondern auch über die Bindungszustände von Atomen innerhalb der Probe.

Im allgemeinen wird bei der XPS eine Laborröntgenquelle, z. B. eine Magnesium-Anode benutzt. In dieser Arbeit wurden jedoch alle XP-Messungen an Synchrotron-Speicherringen durchgeführt (ELETTRA, BESSY). Synchrotronstrahlung wird erzeugt, wenn geladene Partikel, z. B. Elektronen, mit nahezu Lichtgeschwindigkeit bewegt und an Magneten umgelenkt werden [142]. Durch die radiale Beschleunigung des Partikels im Magnetfeld wird elektromagnetische Strahlung emittiert. Das Spektrum der Strahlung ist abhängig von der kinetischen Energie der geladenen Teilchen. Je größer die Energie der Teilchen ist, desto höher ist die Energie der Strahlung. Die Emission der Strahlung erfolgt immer in Vorwärtsrichtung als schmaler Kegel tangential zur Elektronenbahn, wobei sie linear polarisiert ist. Der Durchmesser des Strahlungskegels verringert sich mit steigender Teilchengeschwindigkeit. Je nach Bauart des Beschleunigers sind Teilchenenergien zwischen einigen  $keV$  und einigen  $GeV$  erreichbar [133].

Der Photoionisationsprozeß wird beschrieben durch die Beziehung

$$E^i(N) + h\nu = E^f(N - 1; k) + E_{kin}. \quad (2.6)$$

Dabei ist  $h\nu$  die Anregungsenergie eines einfallenden Lichtquants.  $E_i(N)$  ist die Gesamtenergie eines Systems mit  $N$  Elektronen im Ausgangszustand, welches durch Absorption des Photons unter gleichzeitiger Emission eines Photoelektrons aus dem Zustand  $|k\rangle$  in einen Endzustand mit der Gesamtenergie  $E_f(N - 1; k)$  übergeht.  $E_{kin}$  ist die vom Photoelektron aufgenommene kinetische Energie, die in einem Energieanalysator gemessen wird. Die Rückstoßenergie wird dabei vernachlässigt, da sie nur den Emissionsprozeß der leichtesten Atome beeinflusst.

Relativ zum Vakuumniveau ist die Bindungsenergie eines Elektrons definiert als

$$E_B^V = E^f(N - 1; k) + E_i. \quad (2.7)$$

Aus Gleichung 2.6 und 2.7 folgt

$$h\nu = E_B^V + E_{kin}. \quad (2.8)$$

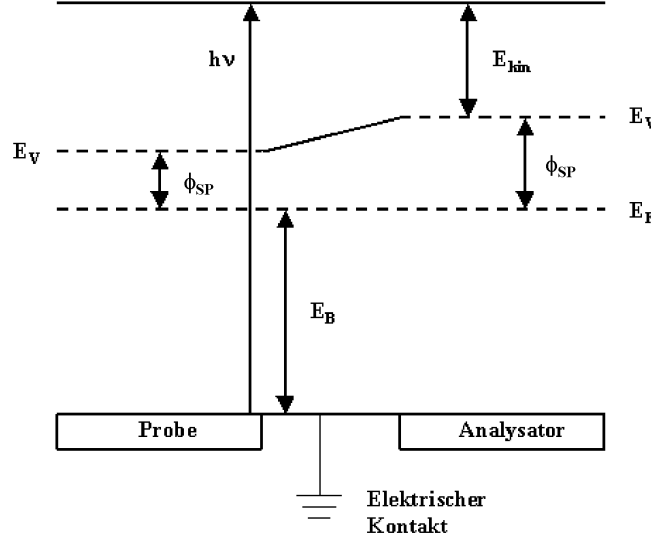


Abbildung 2.2: Energieschema der Photoemission nach [89].

Experimentell ist  $E_{kin}$  jedoch nicht direkt zugänglich. Zunächst muß die Austrittsarbeit  $\phi_{pr}$  berücksichtigt werden, die nötig ist, um das austretende Elektron vom Fermi-niveau auf das Vakuumniveau anzuheben. Außerdem wird die kinetische Energie des Elektrons bei der Detektion durch den Analysator beeinflusst (Aufbau siehe Kap. 3). Dies berücksichtigt man durch die Spektrometerraustrittsarbeit  $\phi_{sp}$ , die sich von der Austrittsarbeit der Probe  $\phi_{pr}$  unterscheidet.

Abb. 2.2 zeigt die in Probe und Spektrometer vorliegenden Energieverhältnisse schematisch für eine geerdete Probe. Aus Abb. 2.2 ergibt sich sofort eine notwendige Erweiterung zu Glg. 2.8, nämlich

$$h\nu = E_{kin} + E_B^V - (\phi_{pr} - \phi_{sp}). \quad (2.9)$$

In der Photoelektronenspektroskopie von Festkörpern ist es üblich, die Bindungsenergie der Elektronen an das Atom auf das Fermi-niveau zu beziehen, d.h.  $E_B^F = E_B^V - \phi_{pr}$ . Damit läßt sich 2.9 schreiben als

$$h\nu = E_{kin} + E_B^F + \phi_{sp}. \quad (2.10)$$

Glg. 2.10 stellt die Grundgleichung der Photoelektronenspektroskopie dar. Die gemessenen kinetischen Energien können dann den Bindungsenergien des zugehörigen Elektronenniveaus zugeordnet werden.

Die XPS bietet die Möglichkeit, Informationen über den chemischen Zustand eines Elements der Probe zu erhalten, da die effektive Ladungsverteilung am Ort des Zentralatoms gemessen wird. (Daher auch das Synonym Electron Spectroscopy for Chemical Analysis.) Ein Photoemissionsspektrum setzt sich i.a. aus Linien zusammen, die der Ionisation verschiedener Orbitale in ihrer chemischen Umgebung entsprechen. Wie schon aus Glg. 2.6 ersichtlich, muß jedoch zwischen Anfangs- und Endzustandseffekten unterschieden werden. Die tatsächlich gemessene Bindungsenergie wird beschrieben durch

$$E_B^{eff} = E_B + \Delta E_{chem} + \Delta E_{Mad} + \Delta E_r^{int} + \Delta E_r^{ext}. \quad (2.11)$$

$E_B$  ist die Bindungsenergie des Elektrons in neutraler chemischer Umgebung. Die chemische Verschiebung  $\Delta E_{chem}$  und der Madelung-Term  $\Delta E_{Mad}$  beinhalten Effekte, die die Energie des Anfangszustandes beeinflussen. Ersterer wird über den Einfluß der nächsten Nachbarn und die effektive Ladung des Atoms bestimmt, ist also die Energieänderung durch eine veränderte chemische Umgebung.  $\Delta E_{Mad}$  berücksichtigt das elektrische Potential aller anderen Atome am Ort des Zentralatoms, eine Größe, die mitunter die chemische Verschiebung kompensieren kann, da sie dieser immer entgegenwirkt. Effekte, die die Lage des Endzustandes beeinflussen, sind in  $\Delta E_r^{int}$  und  $\Delta E_r^{ext}$  zusammengefaßt. Diese Prozesse sind im Gegensatz zu den beiden Erstgenannten dynamisch. Bei sehr schneller, nicht adiabatischer Anregung wird nicht in das Potentialminimum des Gesamtsystems angeregt. Man erhält dadurch nach dem Franck-Condon-Prinzip zunächst einen konstanten Termabstand [112]. Eine Umordnung der Elektronenhülle findet erst anschließend durch Auffüllen des Lochzustandes durch ein energetisch höher liegendes Elektron und die durch den Lochzustand hervorgerufene höhere Bindungsenergie der übrigen Elektronen statt. Die entsprechende Relaxationsenergie  $\Delta E_r^{int}$  wird auf das Photoelektron übertragen. Weitere Relaxationseffekte bei adiabatischer Anregung des Photoelektrons werden durch  $\Delta E_r^{ext}$  berücksichtigt. Hierbei wird der Lochzustand durch Gitterelektronen aufgefüllt, und die Gesamtenergie des Systems durch Abschirmung des Rumpflochs durch benachbarte Atome erniedrigt. Die entsprechende Energiedifferenz wird auch hier auf das Photoelektron übertragen.

Alle genannten Prozesse führen zu einer charakteristischen Verschiebung der beobachteten Emissionslinien im Vergleich zu den Emissionslinien einer reinen Vergleichsprobe. Aus den verschiedenen Kopplungsmöglichkeiten für Bahndrehimpuls und Spin der ungepaarten Elektronen der ionisierten Schale mit den anderen Elektronen der Elektronenhülle zu einem Gesamtdrehimpuls ( L-S-, j-j- und Intermediärkopplung ) ergeben sich verschiedene Endzustände des Ions. Diese führen zu einer weiteren Aufspaltung der Photoemissionsli-

nien im Spektrum. Des weiteren sieht man im Photoelektronenspektrum der Hauptlinie oft eine oder mehrere Nebenlinien, sogenannte Shake-ups ( Anregung eines weiteren Elektrons bei der Photoemission ) und Shake-offs ( zusätzliche Ionisation durch Emission eines weiteren Elektrons ). Eine genaue Beschreibung zu solchen Effekten findet sich z. B. in [63].

### 2.2.2 Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Die UPS basiert auf den gleichen physikalischen Grundlagen wie die XPS. Die Anregung der Photoelektronen erfolgt bei dieser Spektroskopie meist mit Licht der He I-Entladung mit einer Energie von 21.2 eV [44] [42]. Die gewöhnlich mit festem Winkel zwischen Probe und Analysator aufgenommenen Photoelektronenspektren liefern Informationen über die Zustände von Valenzelektronen nahe der Fermienergie (Abb. 2.1, links).

Wegen der geringen Anregungsenergie und der damit, im Vergleich zu XPS, höheren Wirkungsquerschnitte der Photoionisation ist UPS die sensitivere Methode zur Untersuchung von Valenzelektronen. Das gemessene Spektrum setzt sich hauptsächlich aus Linien von lokalisierten p- und d-Zuständen zusammen. Delokalisierte s-Zustände sind durch Photonen sehr schlecht anregbar und liefern nur einen schwachen Beitrag [145]. Obwohl UPS eine oberflächensensitive Meßmethode ist, werden im wesentlichen Emissionslinien von Volumenzuständen gemessen. Wegen der geringen Austrittstiefe der Elektronen werden die Spektren demnach durch Adsorbate sehr stark verändert. Dies kann sowohl zu starken Intensitätsänderungen der Substrat- als auch zu neuen, für Adsorbate charakteristischen, Emissionslinien führen.

Die Bedeckung einer Oberfläche mit Adsorbaten äußert sich außerdem in einer Änderung der Austrittsarbeit der Probe. Solche Änderungen können mit UPS gut nachgewiesen werden. Aus Glg. 2.10 folgt, daß Elektronen direkt an der Fermikante die Bindungsenergie  $E_B^F = 0$  aufweisen. Die maximale, gemessene kinetische Energie ist damit

$$E_{kin/max} = h\nu - \phi_{sp}. \quad (2.12)$$

Auf der anderen Seite haben Sekundärelektronen an der Abrißkante des Spektrums gerade die kinetische Energie  $E_{kin/Probe} = 0$ . Aus  $E_{kin/Probe} = h\nu - E_B^F - \phi_{pr}$  und Glg. 2.10 ergibt sich damit für die kleinste meßbare kinetische Energie

$$E_{kin/min} = \phi_{pr} - \phi_{sp}. \quad (2.13)$$

Somit ist die gesamte Breite des Spektrums:

$$E_{kin/max} - E_{kin/min} = h\nu - \phi_{pr}. \quad (2.14)$$

Die Austrittsarbeit der Probe bzw. deren Änderungen, z. B. durch Adsorption, lassen sich also aus den UP-Spektren leicht bestimmen.

Neben den hier beschriebenen Spektrenaufnahme sowie der Austrittsarbeitsbestimmung bietet die UPS noch weitere Anwendungsmöglichkeiten. So kann z.B. bei genügend hoher energetischer Auflösung die Vibrationsfeinstruktur von Molekülen in der Gasphase spektroskopiert werden [136]. Eine weitere, häufig angewandte Methode ist die winkelaufgelöste UPS, kurz ARUPS (für **A**ngle **R**esolved UPS). Mit dieser Spektroskopie erhält man Informationen über die Bandstruktur einer Probe, da Bänder häufig eine Winkelabhängigkeit zeigen, die sogenannte Dispersion. Bei Metallen können außerdem Oberflächenzustände ermittelt werden, die oft nur in einem kleinen Winkelbereich nachweisbar sind. Näheres zu dieser Methode findet sich z. B. in [44] oder [29].

### 2.2.3 Augerelektronenspektroskopie (AES)

Die AES dient hauptsächlich der Elementanalyse einer Probe. Der ihr zugrunde liegende Prozeß ist der sogenannte Augerübergang. Wird die Probe mit einem Elektronenstrahl hoher Energie (typischerweise 3 *kV*) beschossen, erfolgt eine Wechselwirkung der in die Probe eindringenden Elektronen mit den Elektronen des Festkörpers. Dabei können Festkörperatome ionisiert werden (Abb. 2.1, rechts). Das ionisierte Atom kann nun durch zwei konkurrierende Prozesse in den Grundzustand zurückkehren. Zum einen kann ein Elektron aus einem energetisch höher liegenden Zustand unter Aussendung von elektromagnetischer Strahlung in den unbesetzten Zustand übergehen; zum anderen kann das aus dem höherliegenden Zustand übergehende Elektron seine Energie an ein weiteres Elektron des Atoms übertragen. Dieses Elektron, dessen kinetische Energie gleich der Differenz aus den Energien der beiden beteiligten Zuständen ist, wird Augerelektron genannt [39]. Seine Energie ist charakteristisch für die Atomsorte und kann daher zur Analyse der Probenzusammensetzung genutzt werden. Die Anregung von Augerübergängen kann ebenso durch Photonen erfolgen, weshalb auch in XP-Spektren Augerlinien zu beobachten sind.

Die von der Probe ausgelösten Augerelektronen wurden in der vorliegenden Arbeit mit einem Retarding Field Analyser nachgewiesen (Abb. 2.3). Dazu wird zwischen dem zweiten bzw. dritten Gitter einer LEED-Optik und der Probe ein negatives Potential  $U_R$  angelegt, das alle von der Probe kommenden Elektronen mit einer Energie von weniger als  $e * U_R$  abstößt. Der



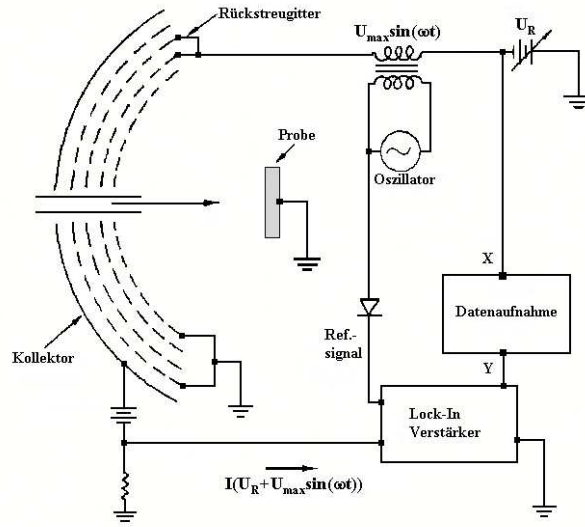


Abbildung 2.3: Aufbau eines Retarding Field Analysers nach [132].

Leuchtschirm dient als Kollektor. Damit eine geradlinige Ausbreitung der Elektronen zwischen Probe und Rückstreugittern gewährleistet ist, wird das Gitter 1 geerdet. Die Erdung des Gitters 4 verhindert ein kapazitives Durchgreifen der Spannungsmodulation an Gitter 2 und 3 auf den Kollektor. Das Spektrum der Augerelektronen zeigt bei Anregung mit Elektronen Linien geringer Intensität auf einem hohen Untergrund aus inelastisch gestreuten Elektronen, deshalb wird ein aufgenommenes Spektrum elektronisch durch einen Lock-In Verstärker differenziert (z. B. [44]). In den Augerspektren wird daher immer  $\frac{dN(E)}{dE}$  über  $E$  aufgetragen ( $N(E)$ : Energieverteilung der von der Probe emittierten Elektronen;  $E$ : Energie).

## 2.3 Atomare Heliumstreuung (TEAS)

Die Streuung von Heliumatomen (auch **T**hermal **E**nergy **A**tom **S**cattering oder **H**elium **A**tom **S**cattering) dient der Analyse der Struktur und Dynamik einer Oberfläche [76]. Im Gegensatz zu anderen Streumethoden, wie z. B. der Ionenstreuung, wird die zu untersuchende Oberfläche bei dieser Methode nicht zerstört. Die Ursache hierfür liegt in der speziellen Wechselwirkung der in einem atomaren Strahl einfallenden Heliumatome mit der Oberfläche.

Der atomare oder molekulare Gasstrahl wird durch eine adiabatische Überschallexpansion an einer Düse erzeugt. Die Expansion führt zur Ausbil-

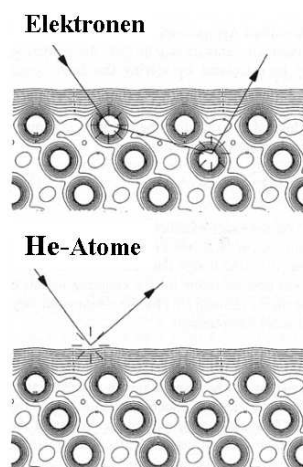


Abbildung 2.4: Unterschied der Eindringtiefe von Elektronen und Heliumatomen in eine Oberfläche nach z. B. [76].

dung einer Schockwelle. Durch Reflexion der Schockwelle am äußeren Rand des Strahls erfolgt eine Komprimierung und Fokussierung. Im Inneren des Strahls kann sich dadurch eine laminare Strömung von Atomen gleicher Geschwindigkeit ausbilden. Diese Strömung wird anschließend durch einen Skimmer vom turbulenten Rand des Strahls getrennt und auf die Probe geleitet. Je nach Temperatur der Düse können damit Strahlenergien zwischen 5 und 100 *meV* eingestellt werden. Eine detailliertere Beschreibung der Strahlerzeugung der in dieser Arbeit verwendeten Anlage findet sich in [107].

Ein Heliumatom mit geringer kinetischer Energie in nicht zu großer Entfernung von der Oberfläche erfährt zunächst eine Anziehung durch langreichweitige van der Waals-Kräfte. Nahe an der Oberfläche wird die Ladungswolke des Atoms jedoch von den Elektronen der Probenoberfläche abgestoßen und verhindert ein Eindringen in die Oberfläche [64]. Abb. 2.4 zeigt schematisch den Unterschied zwischen der Streuung von Elektronen und Heliumatomen an Atomen einer Festkörperoberfläche. Während Elektronen, abhängig von ihrer jeweiligen kinetischen Energie, in die Oberfläche eindringen können [44], werden die mit thermischer Energie einfallenden Heliumatome von der Oberfläche reflektiert. Der Umkehrpunkt liegt dabei etwa 3 bis 5 Å oberhalb der ersten Atomlage der Probe. Aufgrund der sehr kleinen Energien der einfallenden Heliumatome eignet sich die Streuung von thermischen Atomen daher z. B. zur Charakterisierung von schwach gebundenen Adsorbatsystemen und deren Bildung. Wie bei der Elektronenbeugung kann bei Messung der Streuintensität in Abhängigkeit vom Polarwinkel  $\Theta$  (elastische Streu-

ung) eine Spot-Profil-Analyse Informationen über Oberflächenstruktur und -symmetrie, Terrassenbildung und -größe, Adlagenordnung und Oberflächenrekonstruktionen liefern. Auch eine Korrugation der Oberfläche kann direkt bestimmt werden. Voraussetzung dafür ist allerdings ein möglichst monoenergetischer Strahl aus Heliumatomen. Ähnlich wie bei der Streuung langsamer Elektronen ist die Empfindlichkeit gegenüber detektierbaren Strukturen von der sogenannten Transferweite abhängig. Dies ist der Bereich der Probenoberfläche, aus dem eine kohärente Abbildung erfolgt und ist direkt von dem Öffnungswinkel und der Energieverteilung des Strahls abhängig [46]. Typischerweise können Transferweiten von etwa 200 nm erreicht werden, was die Untersuchung auch ausgedehnter Defektstrukturen wie Terrassen ermöglicht. Bei der sogenannten inelastischen Streuung wird der Polarwinkel konstant gehalten und der Heliumstrahl durch einen Chopper zyklisch unterbrochen. Damit ist die Flugzeit eines Helumpaketes zwischen Chopper und Detektor, typischerweise ein Quadrupolmassenspektrometer, definiert. Ein auf die Probe treffendes Atompaket gibt einen Teil seiner Energie an die Probe ab, in der dadurch Phononen erzeugt oder vernichtet werden. Dies äußert sich in charakteristischen Strukturen bei Auftragung der Intensität über der Flugzeit und erlaubt ein Studium der Gitterdynamik.

## 2.4 Die Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Die Beugung langsamer und damit niederenergetischer Elektronen (**Low Energy Electron Diffraction**, LEED) dient zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von periodischen Anordnungen von Atomen an der Probenoberfläche. Hierbei wird ein Strahl aus niederenergetischen Elektronen elastisch an der Oberfläche gestreut. Dies setzt wegen möglicher Aufladungseffekte eine leitende Probe voraus. Die gestreuten Elektronen können nun interferieren. Das resultierende Beugungsmuster wird auf einem Leuchtschirm dargestellt. Mit Hilfe eines solchen Beugungsmusters können Aussagen über Kristall- und Adsorbatstrukturen sowie die Morphologie der untersuchten Proben gemacht werden. Amorphe Proben sind daher für eine LEED-Untersuchung ungeeignet. Abb. 2.5 zeigt den schematischen Aufbau einer typischen 4-Gitter-LEED-Optik [55]. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Gerät gleicher Bauart der Firma OCI benutzt, das zudem mit geringfügigen Änderungen als Augerspektrometer betrieben werden kann.

Um hochauflösende Elektronenbeugung durchführen zu können, ist eine Elektronenquelle mit einem möglichst gut fokussierten Strahl nötig. Die

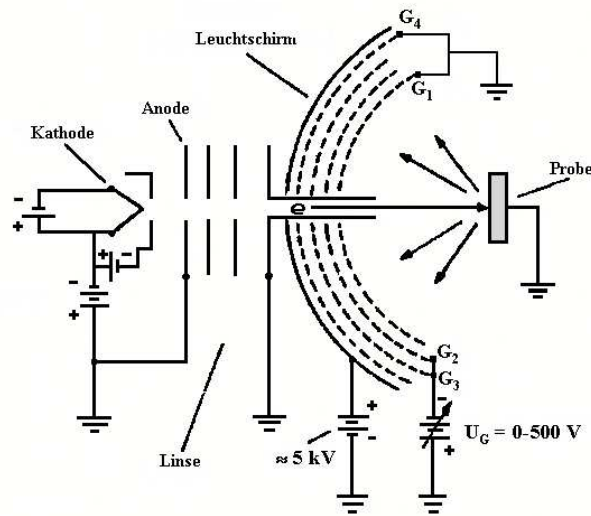


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer 4-Gitter-LEED-Optik nach [55].

Halbwertsbreite des Strahls wird vergrößert durch die Energieverteilung der Elektronen, den Öffnungswinkel der Quelle, die Aberration der Optik und die Kohärenzlänge. Je kleiner die Halbwertsbreite des Strahls gehalten wird, desto größer ist der Bereich der Probe, in dem die Elektronen kohärent wechselwirken (die sogenannte Transferweite). In einer Elektronenkanone werden durch Heizen eines Filamentes Elektronen erzeugt und durch eine wählbare Spannung auf eine kinetische Energie  $E_k$  beschleunigt. Nach Fokussierung durch ein elektrostatisches Linsensystem durchlaufen die Elektronen dann einen feldfreien Raum zwischen Austrittstubus und Probe (beide sind i. a. geerdet), bevor sie auf der Probenoberfläche auftreffen.

Elektronen mit  $E_k$  zwischen 20 und 500 eV haben eine mittlere Eindringtiefe von etwa 6 Å, d. h. maximal zwei bis drei Monolagen. Elektronen, die tiefer als diese mittlere Eindringtiefe in den Kristall vordringen, werden inelastisch gestreut. Aufgrund der geringen Eindringtiefe kann die Oberfläche in erster Näherung als zweidimensionales Gitter aufgefaßt werden. Die De Broglie-Wellenlänge liegt für Elektronen mit  $E_k$  zwischen 20 und 500 eV in der Größenordnung der Gitterkonstanten (typischer Wert 2.5 Å). Die Interferenz zweier an in der ersten Ebene benachbarten Atome gestreuten Elektronenwellen ist dann durch die Braggsche Bedingung gegeben:

$$d_{ij}(\sin \phi - \sin \phi_0) = n\lambda, \quad (2.15)$$

wobei  $d_{h'k'}$  der Abstand der Netzebenen,  $\phi_0$  der Einfallswinkel des Primärstrahls zur Oberflächennormalen und  $\phi$  der Austrittswinkel der gestreuten Wellen zur Oberflächennormalen ist.  $\lambda$  ist die Wellenlänge der Elektronen und  $n$  eine ganze Zahl. Eine der Bragg-Bedingung analoge Beschreibung ergibt sich aus der Streutheorie [44], den sogenannten Laue-Bedingungen:

$$\mathbf{a}_1 * (\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}) = h_1 \lambda \quad (2.16)$$

und

$$\mathbf{a}_2 * (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = h_2 \lambda. \quad (2.17)$$

$\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$  sind die Gittervektoren,  $\mathbf{s}_0$  und  $\mathbf{s}$  die Einheitsvektoren des einfallenden bzw. austretenden Strahls, und  $h_1$  und  $h_2$  sind ganze Zahlen.

Gestreute Elektronen durchlaufen nach Verlassen der Oberfläche einen feldfreien Raum, was durch die geerdete Probe und das ebenfalls geerdete Gitter  $G_1$  gewährleistet ist. Die Gitter  $G_2$  und  $G_3$  liegen auf einem negativen Potential mit  $U_G \approx \frac{E_k}{e}$ .  $e$  ist die Elementarladung. Durch diese Gitter werden inelastisch gestreute Elektronen mit  $E_k < e * U_G$  herausgefiltert. Das Gitter  $G_4$  wird nur für den Augerbetrieb benötigt und ebenfalls auf Erdpotential gelegt. Schließlich wird das Interferenzmuster der elastisch gestreuten Elektronen durch Nachbeschleunigung mit etwa 5 kV auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht und kann z. B. mit einer CCD-Kamera aufgenommen werden. Im reziproken Raum entspricht jedem Reflexpunkt des LEED-Bildes ein Satz von ganzen Zahlen (hkl), der einen Vektor festlegt. Das reziproke Gitter ist dann definiert durch die reziproken Gittervektoren  $\mathbf{a}_1^*$  und  $\mathbf{a}_2^*$ . Da der reziproke Raum die Fouriertransformierte des Ortsraums ist, können diese über die Beziehung

$$\mathbf{a}_i * \mathbf{a}_j = \delta_{ij}; (i, j = 1, 2) \quad (2.18)$$

mit den Gittervektoren des Ortsraums verknüpft werden. Aus den aufgenommenen LEED-Bildern erhält man also durch geometrische Analyse die Gittervektoren und die Größe der Einheitszellen. Diese Analyse kann auch für Adsorbatstrukturen vorgenommen werden. Voraussetzung dafür ist jedoch zum einen eine genügend große Ausdehnung der Adsorbatstruktur, d. h. eine genügend große Zahl von an der Streuung beteiligten Adsorbatatomen, um einen sichtbaren LEED-Reflex zu erzeugen. Zum anderen können nur Adsorbatstrukturen, die innerhalb der Transferweite liegen, nachgewiesen werden. Größere Strukturen erscheinen nicht als Beugungsbild. Bei einem

LEED-System in der vorliegenden Bauart liegt die Transferweite in der Größenordnung von etwa 10 *nm*.

In der vorliegenden Arbeit wurde LEED qualitativ zum Nachweis von Adsorbat- und Oxidstrukturen verwendet. Eine genauere Analyse der Struktur einer Probe ist durch eine Analyse der Intensitätsänderung der LEED-Reflexe bei Variation der Primärenergie möglich. Solche Analysen beziehen die Streuung an tieferen Lagen mit ein und können dadurch Informationen z. B. über Relaxationseffekte und Rekonstruktionen liefern. Eine detaillierte Beschreibung über Funktion und Vorgehensweise findet sich u. a. in [58].

# Kapitel 3

## Experimenteller Aufbau und Probenpräparation

Der größte Teil der Experimente wurde im Molekularstrahllabor des Lehrstuhls für Atomare Streuprozesse (HU-Berlin) durchgeführt. Weitere Experimente wurden an der ESCA Microscopy Beamline der ELETTRA Synchrotron Radiation Light Source in Trieste, Italien, und der 49/2-PGM-1-Beamline bei BESSY in Berlin realisiert. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die experimentellen Aufbauten und die Probenpräparation gegeben werden.

### 3.1 Die Meßkammern

#### 3.1.1 Aufbau der Molekularstrahlapparatur

Die UHV-Apparatur im heimischen Molekularstrahllabor besteht aus zwei Kammern, der Analyse- und der Strahlkammer (Abb. 3.1). Beide Kammern haben einen Basisdruck von weniger als  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar.

Die Analysekammer ist mit einer 350 L/s-Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Rotationspumpe ausgestattet. Zusätzlich verfügt sie über eine unterhalb der Meßebeane angebrachten Titansublimationspumpe (AML). In der Meßebeane der Analysekammer befinden sich, neben einer Sputterkanone zur Reinigung der Probenoberflächen (Sp in Abb. 3.1, VSI), eine Vier-Gitter-LEED-Optik zur Bestimmung von Adsorbatstrukturen (LO), eine mit Heliumgas betriebene, differentiell gepumpte UV-Gasentladungslampe (Focus; UV) zum Anregen von Photoelektronen in der Probe und ein Quadrupolmassenspektrometer (Extranuclear; QMS) zur Aufnahme von TD-Spektren und zur Restgasanalyse. Die Vier-Gitter-LEED-Optik kann bei Bedarf auch

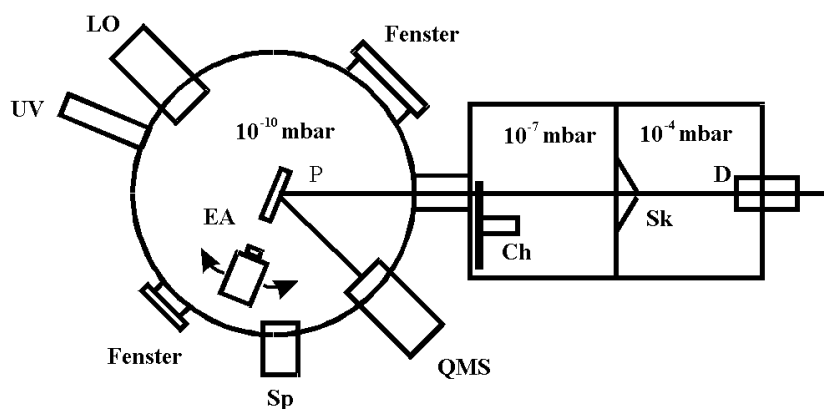


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Analyse- und Strahlkammer; P: Probe, EA: Energieanalysator, LO: LEED/AES-Optik, UV: UV-Lampe, Sp: Sputterkanone, QMS: Quadrupolmassenspektrometer, Ch: Chopper, Sk: Skimmer, D: Düse.

als Spektrometer für Augerelektronen verwendet werden. Des weiteren ist auf einem drehbaren Tisch innerhalb der Analyse- und Strahlkammer ein selbstgebautes CHA (Concentric Hemisphere Analyser; EA) montiert, der zusammen mit der UV-Lampe zur UP-Spektroskopie genutzt wird [138]. Unterhalb der Meßeinheit befindet sich ein Gaseinlaßsystem für Sauerstoff und Kohlenmonoxid (Messer, Reinheit 4.8, bzw. 5.0). Die Menge des eingelassenen Gases kann durch Dosierventile genau eingestellt werden. Sowohl in der Analyse- als auch in der Strahlkammer befinden sich jeweils eine Penning- und eine Piranisonde (Balzers IKR 060 bzw. TPR 018) zum Bestimmen der niedrigen bzw. hohen Drücke.

Die Strahlkammer dient zur Erzeugung von atomaren und molekularen Gasstrahlen, die durch eine adiabatische Überschallexpansion an einer Düse (Düsenöffnung  $20\ \mu\text{m}$ , D in Abb. 3.1) erzeugt werden. Zu diesem Zweck ist die Kammer in zwei Sektoren eingeteilt. Der erste Sektor wird mit zwei Turbomolekularpumpen (Pumprate  $1000\ \text{L/s}$ ) gepumpt, die während des Strahlbetriebs einen Druck von  $10^{-4}\ \text{mbar}$  aufrecht erhalten (typischer Druck an der Düse im Heliumbetrieb  $1.5\ \text{bar}$ ). Im zweiten Sektor, der mit dem ersten nur durch die Öffnung des Skimmers verbunden ist (Sk), sorgt eine weitere Turbomolekularpumpe mit einer Pumpleistung von  $600\ \text{L/s}$  für einen Betriebsdruck von  $10^{-7}\ \text{mbar}$ . Allen drei Turbomolekularpumpen sind eine Roots- und eine Rotationspumpe vorgeschaltet. Im zweiten Sektor befindet sich noch ein Chopper (Ch), mit dem gepulste Strahlen mit Frequenzen zwi-



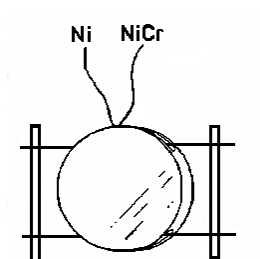


Abbildung 3.2: Die Probe ist mit zwei Wolframdrähten an den Molybdänstäben (außen) befestigt; das Thermopaar ist an der Rückseite der Probe angeschweißt.

schen 150 und 800  $Hz$  erzeugt werden können. Im Strahlbetrieb wird der Druck in der Analysekommer nicht größer als  $5 \cdot 10^{-9}$   $mbar$ .

Zum schnellen Abpumpen von hohen Drücken nach der Probenpräparation ist eine kurze Überbrückung von der Analysekommer an die Rootspumpe angeschlossen, die im Normalbetrieb durch ein Drehventil geschlossen ist.

Die Probe ist senkrecht zur Meßebeene im Zentrum der Analysekommer an einem Manipulator angebracht. Sie kann in x-, y-, z-Richtung und azimuthal bewegt sowie um die Probenachse gedreht werden. Die Probenhalterung besteht aus zwei in Kupferblöcken befestigten Molybdänstäben, die mit Tantalblech umwickelt sind. Die Probe ist zwischen zwei an die Bleche angeschweißten Wolframdrähten aufgehängt (Abb. 3.2). Mit diesem Aufbau kann die Probe resistiv auf bis zu 1600  $K$  geheizt werden. Durch eine elektronische Steuerung kann die Probe außerdem zur Aufnahme von TD- und TEAS-Spektren linear mit Heizraten zwischen 2 und 20  $K/s$  geheizt werden. Durch eine zusätzliche Flüssigkeitsdurchführung zu den Kupferblöcken besteht außerdem die Möglichkeit, die Probe auf bis zu 200  $K$  mit flüssigem Stickstoff zu kühlen. Die Temperatur wird mit einem an die Rückseite der Probe angeschweißten Ni/NiCr-Thermoelementpaar gemessen.

### 3.1.2 Scanning Photoemission Microscopy (SPEM)

Ein Teil der in dieser Arbeit vorgestellten XPS-Experimente wurde mit der Scanning-Photoelectron-Emission-Microscopy (SPEM) an der ESCA-Microscopy-Beamline von ELETTRA, Sinchrotrone Trieste, Italien, durchgeführt. Bei dieser Meßmethode werden energetisch hochaufgelöste XP-Spektren in einem sehr kleinen Bereich der Probe genommen. Durch das Abtasten der Probe kann dies als bildgebendes Verfahren für chemische Kon-

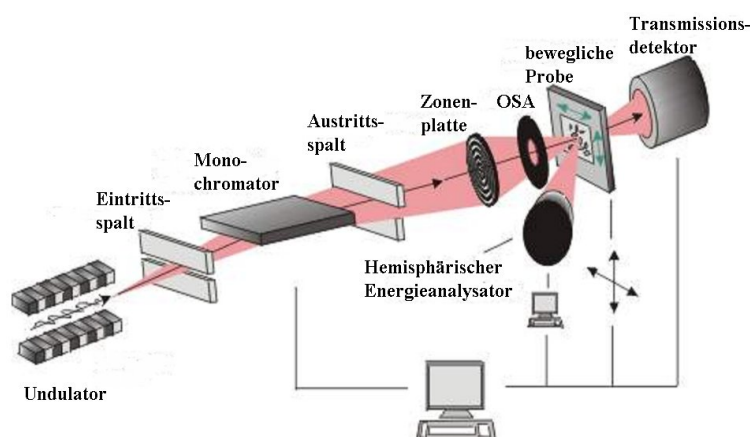


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der ESCA-Microscopy-Beamline nach [48].

traste auf heterogenen Oberflächen benutzt werden.

Die Analysekammer dieser Beamline weist einen Basisdruck von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar auf. Das aus dem Speicherring mittels eines Undulators erzeugte Licht (Wellenlängen typischerweise zwischen 3.1 und 1.5 nm; Photonenenergien zwischen 400 und 800 eV) wird durch einen sphärischen Monochromator auf eine Fresnel-Zonenplatte gelenkt (Abb. 3.3). Das einfallende Licht wird durch diese Zonenplatte auf die Probe fokussiert [70]. Die Probe läßt sich durch eine Kombination aus mechanischen stepper- und piezogetriebenen Motoren (Genauigkeit 1 mm bzw. 10 nm) unter dem Strahl bewegen. Mit diesem Aufbau ist unter idealen Bedingungen eine örtliche Auflösung von weniger als 60 nm zu erreichen.

Ein hemisphärischer Energieanalysator, in einem festen Winkel von  $60^\circ$  zur Probennormalen bzw. dem einfallenden Licht montiert, ermöglicht eine oberflächensensitive Messung.

Die Experimente erfolgten mit Photonenenergien von 584, 504 und 450 eV für die oxidierten, die defektreichen und die glatten Oberflächen mit einer Energieauflösung von ca. 0.1 eV. Aus der Universalkurve für die mittlere Ausdringtiefe von Elektronen [113], [121] ergibt sich damit für Elektronen der Ru 3d-Linien bei diesem Aufbau eine mittlere, freie Austrittstiefe von etwa 5 Å. Die Analysentiefe beschränkt sich damit auf die obersten Atomlagen der Probe. Im bildgebenden Modus ermöglicht ein 48-Kanal-Channelplate die gleichzeitige Aufnahme von 48 Bildern innerhalb eines festgelegten Energiebereichs (Breite maximal 12.6 % der gewählten Paßenergie). Die Kontrastvariationen der aufgenommenen Bilder entstehen durch lokale Unter-

schiede in der Photonelektronenausbeute und entsprechen der örtlichen chemischen und/oder elementaren Zusammensetzung der Probe. Die kontrastreichsten Bilder wurden im Energiebereich der Ru  $3d_{5/2}$ -Linie erzielt. In diesem Fall lieferten die verschiedenen Oxidationszustände bei den O1s-Linien nur ein breites Spektrum geringer Auflösung (vgl. [91]). Andererseits wiesen die Ru  $3d_{5/2}$ -Linien eine Reihe gut unterscheidbarer Merkmale auf, weshalb eine Auswertung der XP-Experimente als Funktion der verschiedenen Oxidationsparameter auf diese Linienprofile beschränkt blieb.

Zusätzlich zur Analysekammer verfügt das SPEM über eine separate Präparationskammer. Diese Kammer, mit einem Basisdruck von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar, ist mit LEED-, AES- und PEEM-Vorrichtungen sowie einer Sputterkanone zur ersten Charakterisierung bzw. Reinigung der Probenoberflächen ausgestattet.

Die eigentliche Präparation der Probe unter Hochdruckbedingungen erfolgte separat in einer extra angeflanschten Reaktorkammer. Um Abweichungen in der Präparation zu vermeiden, wurden dieselben Druckmeßgeräte wie im Molekularstrahlabor benutzt. Die auf einem Probenhalter montierte Probe ließ sich zwischen der Reaktor-, der Präparations- und der Analysekammer durch ein System von Transferstäben bewegen. Sie war in einem Probenhalter, ähnlich dem Heimploratorium, in zwei Wolframdrähten aufgehängt und konnte dadurch in der Präparations- und Reaktionskammer resistiv auf bis zu 1500 K geheizt werden. In der Analysekammer ließen die empfindlichen Channelplates das Heizen der Probe nur bis etwa 1000 K zu.

### 3.1.3 In-Situ-XPS

Konventionelle XPS-Instrumente arbeiten normalerweise bei Drücken von weniger als  $10^{-6}$  mbar. Dafür sind zwei Gründe anzuführen: Zum einen werden Elektronen in Gasen mit hohem Partialdruck sehr stark gestreut. Die mittlere freie Weglänge eines Elektrons mit der Energie von 100 eV unter einem Sauerstoffdruck von 1 mbar beträgt etwa einen Millimeter. Zum anderen benötigen konventionelle Elektronenenergieanalysatoren für einen stabilen Betrieb der Ablenkplatten und des Elektronenvervielfachers einen Druck von weniger als  $10^{-6}$  mbar. Eine solche Betriebsweise schränkt Messungen während einer Präparation auf sehr geringe Drücke ein.

Um diese Nachteile zu überwinden, entwickelten H. Bluhm et al. ein erfolgreich getestetes Hochdruck-Elektronen-Transfersystem [7], das die Durchführung von XPS-Messungen In-situ bei einem Druck von bis zu 2 mbar erlaubt (Abb. 3.4). Der Betriebsdruck ist damit um sechs Größenordnungen höher als der von konventionellen XPS-Systemen. Die senkrecht an der Probenoberfläche ausgelösten Photoelektronen werden wie bei einem her-

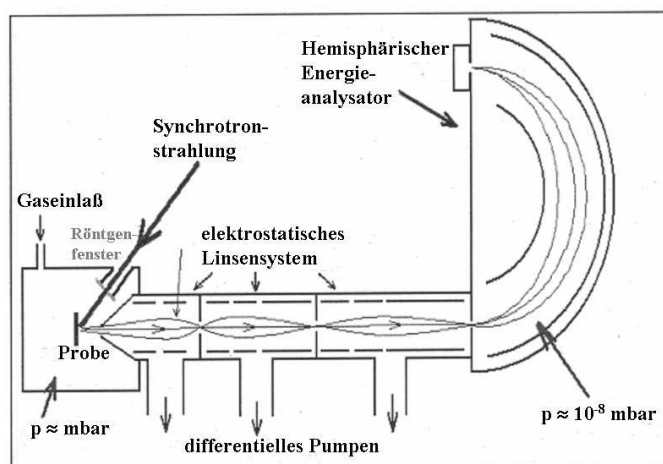


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau der In-Situ-XPS-Apparatur[7].

kömmlichen Analysator durch ein elektrostatisches Linsensystem auf den Eingangspalt des hemisphärischen Energieanalysators fokussiert. Die energetische Auflösung der Spektren beträgt dabei etwa 0.15 eV. Das gesamte Linsensystem dieser Apparatur wird zur Maximierung der Driftstrecke der Elektronen differentiell gepumpt. Die verschiedenen Pumpstufen liefern außerdem ein hinreichend hohes Vakuum zum Betrieb des Analysators.

Die Messungen mit der In-Situ-XPS-Apparatur wurden an der U49/2-PGM-1-Beamline bei BESSY in Berlin durchgeführt. Das für die Photoanregung benötigte Licht wird bei dieser Beamline ebenfalls durch einen Undulator erzeugt und durch einen ebenen Gittermonochromator auf die Probe in der Analysekammer fokussiert. Im Fokus konzentriert sich der Leuchtfleck auf eine Fläche von etwa  $70 \times 20 \mu\text{m}$ . Die Anregungsenergie betrug bei allen Messungen 450 eV, die mittlere Austrittstiefe wegen der senkrechten Emission der Photoelektronen etwa 9 Å. Weitere Details der Beamline finden sich in Ref. [8].

Die Probe, in einem Probenhalter gleicher Bauart wie im Molekularstrahl-aufbau in zwei Wolframdrähten aufgehängt, konnte direkt in der Analysekam-mer resistiv auf bis zu 1500 K geheizt werden. Der Aufbau der Apparatur erlaubte dabei Messungen bei einer Probentemperatur von bis zu 800 K.

Entsprechend dem besonderen Aufbau der Apparatur wurden die XP-Spektren hauptsächlich während der Präparation der Probe mit Sauerstoff gemessen. Die Sauerstoffaufnahme der Rutheniumoberfläche wurde wieder anhand der  $\text{Ru}3d_{5/2}$ -Linien ausgewertet. Sowohl die Oxidationsparameter Temperatur als auch Sauerstoffdruck wurden dabei zwischen 300 und 800 K

bzw.  $10^{-8}$  und 2 *mbar* variiert.

### 3.1.4 HRXPS

Zur optimalen Auswertung und Zuordnung von verschiedenen, dicht beieinander liegenden Emissionslinien ist eine möglichst hohe energetische Auflösung der XP-Spektren von Vorteil. Die beiden vorangegangenen Meßmethoden liefern eine Auflösung von etwa 0.1 bzw. 0.15 *eV*. Um sicherzustellen, daß die mit SPEM und In-Situ-XPS aufgenommenen Spektren keine weiteren, feineren Strukturen aufweisen, wurden **H**igh-**R**esolution-XPS-Messungen, ebenfalls an der 49/2-PGM-1-Beamline bei BESSY, durchgeführt [8]. Die größtmögliche energetische Auflösung lag hier bei etwa 0.05 *eV*. Die Strahlgröße betrug hier etwa 50 x 10 *mm*. Die Anregungsenergie betrug bei allen Messungen 350 *eV*, die mittlere Austrittstiefe der Elektronen bei einem Detektionswinkel von 60° zur Probennormalen etwa 5 Å.

Die Experimentalkammer mit einem Basisdruck von  $10^{-11}$  *mbar* war dazu mit einem ESCALAB Mk II (VG Scientific Ltd) Energieanalysator mit drei Channeltron-Elektronenvervielfachern zur simultanen Datenaufnahme ausgestattet. Des weiteren verfügte die Meßkammer über eine LEED-Optik zur Probencharakterisierung. Die Probe war auch in dieser Kammer in zwei Wolframdrähten aufgehängt, so daß ein Heizen bis auf 1550 *K* möglich war. Ein zusätzlich angebrachtes Quadrupolmassenspektrometer ermöglichte außerdem die Aufnahme von TD-Spektren. Die Präparation der Probe erfolgte in einer separaten Kammer, die mit der Meßkammer durch ein Transfersystem verbunden war.

## 3.2 Probenpräparation

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten wurden zwei Ru(0001)-Einkristalle benutzt. Die wesentlichen Verunreinigungen dieser Rutheniumkristalle sind Kohlenstoff und sehr geringe Anteile von Schwefel. Desweiteren können sich unter UHV-Bedingungen aus der Gasphase verschiedene Adsorbate, wie z. B. Wasser, auf der Oberfläche ansammeln. Die Beseitigung dieser Verunreinigungen erfolgte nach den bekannten Präparationsschritten aus den Ref. [80] und [129]. Nach anfänglichem zehnminütigen  $Ar^+$ -Sputtern (kinetische Energie  $E_{kin} = 2$  *kV*, Targetstrom  $I_T \approx 3 - 10$   $\mu A$ , Argondruck  $p_{Ar} = 10^{-5}$  *mbar*) wurde die Probe mit einer Heizrate von 4K/s auf 1550 *K* geheizt, um eventuelle Argon- und Sauerstoffrückstände zu beseitigen. Als nächster Schritt folgte ein  $O_2$ -Bad bei einem Druck von  $10^{-7}$  *mbar* und einer Probentemperatur von 1000 *K* für eine Stunde. Auf diese Weise konnten

Kohlenstoff- und Schwefelrückstände abreagiert und sofort desorbiert werden. Außerdem trug das Sauerstoffbad zum Ausheilen von Oberflächendefekten bei. Ein anschließendes Heizen auf  $1550\text{ K}$  stellte die Desorption von adsorbiertem Sauerstoff sicher. Die Rauigkeit der Oberfläche wurde regelmäßig mit TEAS überprüft. Die Präparationszyklen wurden so lange wiederholt, bis das maximale Signal der spekular an der Probe gestreuten Heliumatome und damit die geringste Defektdichte der Oberfläche erreicht war. Die Kontrolle der Oberflächenreinheit erfolgte im Falle der Präparationen in der Analysekommer der Molekularstrahlapparatur mittels einer Kombination von AES, TDS und UPS. Kohlenstoffverunreinigungen konnten anhand des CO-Desorptionsmaximums mit TDS [27] und charakteristischer Emissionslinien im UP-Spektrum nachgewiesen werden [69], [30]. Aufgrund der Überlagerung der Ruthenium- und Kohlenstofflinien ist der Nachweis von Kohlenstoffverunreinigungen durch Aufnahme von Augerspektren schwierig. Nach dem in Ref. [137] beschriebenen Vergleichsverfahren von Liniensymmetrien konnte dennoch nach den entsprechenden Reinigungszyklen eine Kontamination der Oberfläche mit Schwefel und Kohlenstoff ausgeschlossen werden. Bei Messungen in den Synchrotron-Laboreinrichtungen wurde die Probenreinheit immer anhand der charakteristischen Emissionslinien der Verunreinigungen in den XP-Spektren kontrolliert.

Die Präparation der Probenoberfläche mit Sauerstoff in den verschiedenen Kammern kam durch Begasung mit hochreinem, molekularem Sauerstoff (Reinheit 4.8, bzw. 5.0) bei konstanter Temperatur und konstantem Druck zwischen  $10^{-9}\text{ mbar}$  und  $1\text{ bar}$  für jeweils  $133\text{ s}$  zustande. Ausnahmen sind im folgenden Text besonders hervorgehoben. Die Begasung erfolgte dabei durch ein Befüllen der gesamten Analyse- bzw. Präparationskammer bei geschlossen gehaltenen Pumpenventilen, wobei die Exposition mit Sauerstoff erst nach Erreichen der jeweiligen Präparationstemperatur gestartet wurde. Bei Beendigung der Exposition ging die Abschaltung der Temperatur dem Abpumpen des Sauerstoffs voraus. Der Partialdruck des Sauerstoffs ließ sich mit einer Kaltkathoden- bzw. Piranisonde für Drücke von weniger bzw. mehr als  $10^{-3}\text{ mbar}$  bestimmen. Bei Expositionen von bis zu  $1\text{ bar}$  wurde der Sauerstoff nach erfolgter Präparation zunächst durch die Vorpumpen abgepumpt. Ab einem Druck von  $10^0\text{ mbar}$  wurden die entsprechenden Ventile der Turbomolekularpumpen an der jeweiligen Kammer geöffnet, und die Kammern bis auf etwa  $10^{-7}\text{ mbar}$  abgepumpt. Durch Sublimieren von Titan konnte danach ein Druck von  $5 * 10^{-9}\text{ mbar}$  innerhalb von etwa 20 Minuten hergestellt werden. Das Heizen der Probe bis auf  $1550\text{ K}$  ließ den gesamten von der Probe aufgenommenen Sauerstoff desorbieren. Anschließend genommene TD- und UP-Spektren bzw. LEED-Beugungsbilder zeigten keine Spuren von verbliebenem Sauerstoff auf der Oberfläche. Die Defektdichte der Oberfläche

entsprach ebenfalls wieder der geringsten Defektdichte einer frisch gereinigten Oberfläche. Um einer eventuellen Degeneration der Oberfläche oder einer unerwünschten Akkumulation von Sauerstoff in der Oberfläche vorzubeugen, wurde die Probe nach jeder Präparation mehrmals auf 1550 K geheizt. Hierbei genommene TD-Spektren zeigten keine weitere Desorption von Sauerstoff.

Die relative Sauerstoffmenge in bzw. auf der Probe ließ sich durch Integration der jeweiligen  $O_2$ -TD-Spektren ermitteln. Hierzu wurde die Probe immer mit einer Heizrate von 4 K/s bis auf 1550 K geheizt, und dabei die desorbierenden Sauerstoffmoleküle mit dem Quadrupolmassenspektrometer gemessen. Die resultierenden Flächen unter den TD-Kurven wurden durch die Kombination der LEED- und TDS-Daten der mit einer kompletten Sauerstoffchemisorptionslage bedeckten Oberfläche kalibriert. Diese Chemisorptionslage bildet für  $\Theta = 1$  eine hexagonale (1x1)-O LEED-Überstruktur [26]. Bei Kenntnis der atomaren Oberflächendichte von Ruthenium ( $1.58 \cdot 10^{15} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$ ) kann dann die gesamte Bedeckung in Monolagenäquivalent (*MLE*) angegeben werden.

Für einige Experimente war das Vorhandensein von Defekten und Fehlstellen auf der Oberfläche wichtig. Eine definierte Oberflächenrauhigkeit konnte durch moderates Sputtern einer glatten, sauberen Oberfläche mit niederenergetischen  $Ar^+$ -Ionen erzeugt werden ( $E_{kin} = 500 \text{ eV}$ ,  $I_T = 0.7 \text{ mA}$ ). Eine solche Sputterprozedur wurde nur dann angewendet, wenn zuvor das spektrale He-Streusignal von der Oberfläche die maximale Intensität, also die maximale Glätte der Oberfläche, zeigte. Die Bestimmung der Rauigkeit auf der Basis von TEAS fußt auf der Tatsache, daß adsorbierte Atome und Moleküle oder Oberflächendefekte die effektive Intensität des an der Oberfläche in spekularer Richtung gestreuten Primärstrahls aufgrund einer geänderten Winkelverteilung über dem Halbraum verringern. Dementsprechend kann die resultierende Oberflächenrauhigkeit im vorliegenden Fall bestimmt werden durch Integration der während des Heizens gemessenen Intensitätskurven der gesputterten,  $I_{rauh}$ , und der glatten Oberfläche,  $I_{glatt}$ , des gestreuten He-Strahls. Die mittlere Oberflächenrauhigkeit ist dann definiert durch

$$\varrho = \frac{I_{glatt} - I_{rauh}}{I_{glatt}}. \quad (3.1)$$

Diese mittlere Oberflächenrauhigkeit wurde im folgenden als einfaches Maß der Oberflächentopographie verwendet. Die Referenzintensität,  $I_{glatt}$ , wurde erst nach mehrmaligem Heizen auf 1550 K bestimmt, d. h. wenn die He-Reflektivität ihr Maximum,  $I_{glatt} = I_{max}$ , erreicht hatte. Weitere Heizzyklen änderten nichts an diesem Maximalwert; die maximale Glätte war erreicht.

Im folgenden werden für einige gemessene und hergeleitete Größen Fehlerangaben gemacht. Bei Abschätzungen des Größtfehlers ist in den zugehörigen Graphiken jeweils nur ein Fehlerbalken für jede Meßreihe eingetragen.



# Kapitel 4

## Die saubere Ru(0001)-Oberfläche

### 4.1 Eigenschaften von Ruthenium

Die Herstellung von Ruthenium ist sehr komplex und kostenintensiv, wird jedoch wegen der guten katalytischen Eigenschaften dieses Metalls in verschiedenen industriellen Prozessen im großen Maßstab durchgeführt. Es kommt in der Natur i. a. als Erz, vermischt mit anderen Metallen wie Rhodium, Silber, Palladium, Platin und Gold, vor. Die Extraktion von Ruthenium aus diesem Erz erfolgt über verschiedene chemische Verfahren, wie z. B. dem Schmelzen des Erzes in Natriumbisulphat ( $NaHSO_4$ ) und anschließendem Auswaschen der Reaktionsprodukte mit Wasser.

Ruthenium liegt bei Raumtemperatur als hartes, silbrig weißes Metall vor und ist im Periodensystem in der achten Gruppe der fünften Periode zu finden. Es hat die Atomnummer 44 und gehört zu den Platinelementen. Der Schmelzpunkt wird mit 2607 K angegeben [140], wobei in der Literatur auch andere Angaben zu finden sind [116]. Ruthenium kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung mit den Gitterkonstanten  $a = 2.71 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.71 \text{ \AA}$  und  $c = 4.28 \text{ \AA}$ . Daraus ergibt sich eine Oberflächendichte für die Ru(0001)-Oberfläche von  $1.58 * 10^{15} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$ .

Die elektronische Konfiguration des Rutheniums ist  $[\text{Kr}]4d^75s^1$ . Dementsprechend beträgt die maximale Wertigkeit des Metalls acht. In den meisten Verbindungen liegt Ruthenium jedoch in einer Wertigkeit von drei bzw. vier vor [140]. Ruthenium wird weder von kalten noch von heißen Säuren oder Königswasser angegriffen. Wenn jedoch zu einer Ruthenium/Säure-lösung Kaliumchlorat hinzugefügt wird, oxidiert es explosionsartig. Das Metall läuft bei Raumtemperatur nicht an, oxidiert aber in Luft bei Temperaturen von etwa

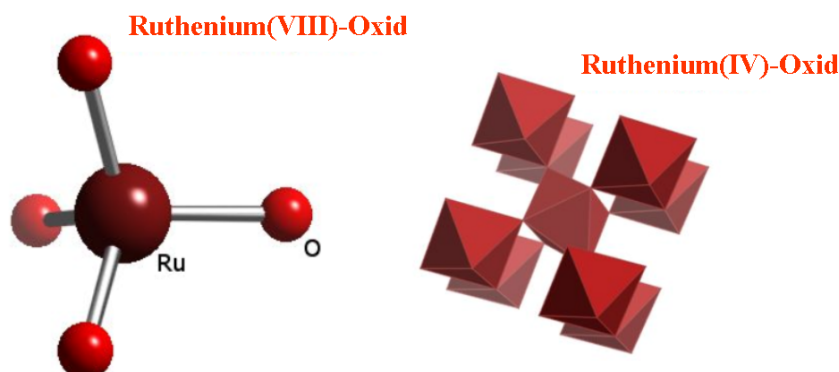


Abbildung 4.1:  $RuO_4$ -Komplex (links) und  $RuO_2$  in Rutilstruktur (rechts).

800° C zu  $RuO_4$ . Der  $RuO_4$ -Komplex (Abb. 4.1, links) hat einen Schmelzpunkt von lediglich 24.4° C, so daß er bei Raumtemperatur nicht stabil bleibt. Das weitaus häufiger beobachtete Oxid ist  $RuO_2$ . Dieses Oxid hat eine Rutilstruktur (Abb. 4.1, rechts), ist sehr stabil und fängt auf der Ru(0001)-Oberfläche erst bei Temperaturen von mehr als 1000 K an zu desorbieren [24].

## 4.2 Spektroskopische Charakterisierung der sauberen Oberfläche

Ein definiertes Modellsystem wie die Ru(0001)-Oberfläche kann durch adsorbierende Verunreinigungen oder Veränderungen der Oberflächentopographie, z. B. Gitterfehler, erheblich gestört werden. Solche Störungen haben u. U. einen großen Einfluß auf den Ausgang eines Experimentes. Die gewünschte Qualität der Oberfläche wurde daher mit verschiedenen spektroskopischen Verfahren, namentlich LEED, AES, UPS und SPEM, regelmäßig geprüft.

Abb. 4.2 zeigt das hexagonale p(1x1)-LEED-Beugungsmuster einer sauberen, glatten Ru(0001)-Oberfläche. Anhand dieses Beugungsmusters sind die Reinheit und Ordnung der Oberfläche gut zu bestimmen. Durch Analyse des Profils und der Intensität eines Reflexes können Informationen über verschiedene Arten von Defekten, wie Stufenkanten oder Volumendefekte gewonnen werden [55]. Im Gegensatz zu einer sauberen, glatten Oberfläche zeigt daher das Beugungsmuster einer mit  $Ar^+$  Ionen gesputterten Ru(0001)-Oberfläche Maxima geringerer Intensität und größerer Halbwertsbreite. Verunreinigungen durch Kohlenstoff oder Schwefel wirken sich ähnlich stark auf

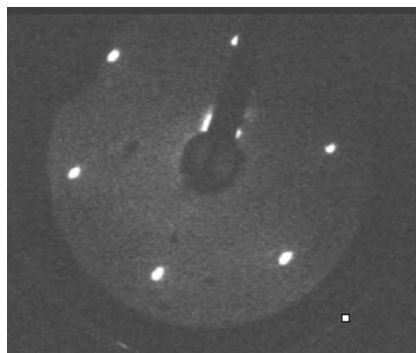


Abbildung 4.2: LEED-Baugungsmuster einer sauberen Ru(0001)-Oberfläche bei  $E_K = 91 \text{ eV}$ .

das Baugungsmuster aus. Bei Adsorption von Sauerstoff treten zusätzliche Baugungsintensitäten, z. B. in einer  $p(2 \times 2)$ -Überstruktur bei  $0.25 \text{ MLE}$  auf [129].

Die weitere Untersuchung auf Verunreinigungen innerhalb des oberflächennahen Bereichs wurde mit AES durchgeführt. Die Anregung des Auger-Prozesses erfolgte bei allen Messungen mit einer Energie von  $3 \text{ kV}$ . In Abb. 4.3 ist ein Spektrum einer reinen glatten Ru(0001)-Oberfläche aufgeführt. Es zeigt die charakteristischen Linien der Ru- $MNN$ -Übergänge bei 116, 130, 150, 175, 184, 200, 231 und  $273 \text{ eV}$  (Pfeile in Abb. 4.3, [39]). Eventuelle Verunreinigungen durch adsorbiertes CO oder Sauerstoff äußern sich in einem weiteren Übergang O- $KLL$  bei  $512 \text{ eV}$ , welcher im vorliegenden Spektrum nicht zu beobachten ist. Des weiteren werden gegebenenfalls vorhandene Verunreinigungen durch Schwefel oder Kohlenstoff durch zusätzliche S- $LMM$ - bzw. C- $KLL$ -Übergänge bei  $152$  bzw.  $272 \text{ eV}$  sichtbar.

Die Zustände der Valenzelektronen des Rutheniums sind sehr empfindlich gegenüber Änderungen des elektronischen Zustands durch Anlagerung von Adsorbaten [57]. Die UP-Spektren der Ru(0001)-Oberfläche können dementsprechend zur Untersuchung der Auswirkungen von Verunreinigungen auf die elektronische Struktur der Oberfläche herangezogen werden. Dabei wurde die He-I-Anregung einer Entladungslampe benutzt, die in einem Winkel von  $45^\circ$  zur Probe positioniert wurde. Die emittierten Photoelektronen wurden senkrecht zur Probenoberfläche detektiert. Abb. 4.4 zeigt das UP-Spektrum einer sauberen Ru(0001)-Oberfläche. Das Spektrum weist drei dominierende Emissionslinien bei  $5.0$ ,  $2.6$  und  $0.3 \text{ eV}$  auf, welche durch direkte Übergänge in Ru  $4d$ -Bändern hervorgerufen werden und in den Ref. [57], [96] im Detail beschrieben wurden. Wegen des niedrigen Wirkungsquerschnittes der Pho-

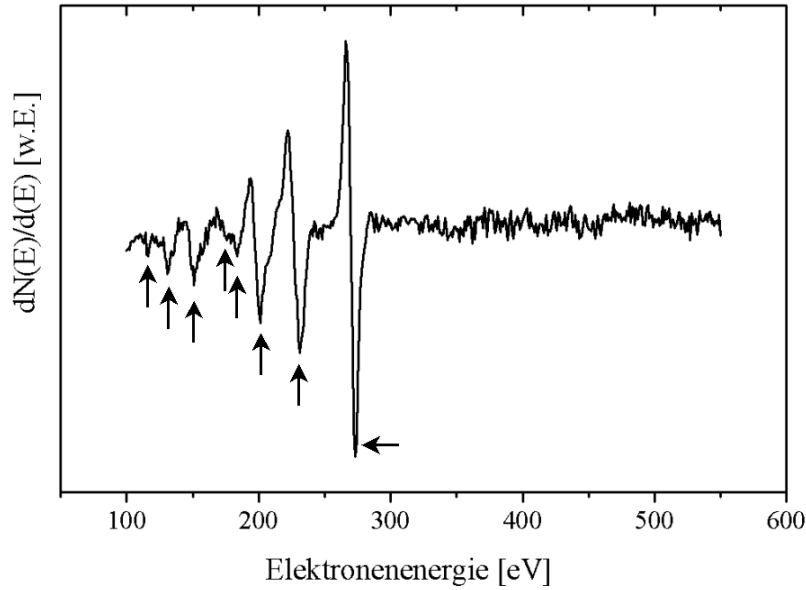


Abbildung 4.3: Auger-Spektrum der sauberen Ru(0001)-Oberfläche.

toionisation sind die Beiträge der Ru5s-Orbitale nur sehr schwach und damit praktisch nicht vom Untergrund zu unterscheiden [145]. Bei Verunreinigungen durch Kohlenstoff erscheint eine weitere Emissionslinie bei etwa 12 eV [69], [30], wohingegen Adsorption von Sauerstoff zu charakteristischen Verschiebungen der Emissionslinien bei 5.0 und 2.6 eV führt (s. Kap. 5.1). Aus der Anregungsenergie der Photonen und der Spektrenbreite läßt sich außerdem die Austrittsarbeit der sauberen Oberfläche zu 5.4 eV bestimmen.

Als weiteres Kriterium der Güte der Oberfläche dienten besondere, nur in hochaufgelösten Rumpfniveauspektren sichtbare Emissionslinien von Photoelektronen. In Abb. 4.5 (rechts) wird ein auf der sauberen, glatten Ru(0001)-Oberfläche aufgenommenes Ru3d<sub>5/2</sub>-Spektrum gezeigt. Neben der Volumenemissionslinie (auf  $E_B = 0$  eV gesetzt) ist die typische, intensive Emissionslinie des Oberflächenrumpfniveaus der obersten Rutheniumlage bei  $E_B = -0.3$  eV zu erkennen. Daneben findet sich auch ein Beitrag von Atomen der zweiten Rutheniumlage, kenntlich an der schwachen Emissionslinie bei 0.125 eV an der linken Flanke der Volumenlinie. Die Linie des Oberflächenrumpfniveaus der ersten Lage wurde zur Bestimmung der Qualität der Oberfläche benutzt, da deren Intensität sehr empfindlich auf die Adsorption von Sauerstoff und anderen Restgasen reagiert [78].

Des weiteren kann diese Emissionslinie auch zur Ortsbestimmung bei der auf XPS basierenden SPEM-Methode benutzt werden. Abb. 4.5 (links) zeigt

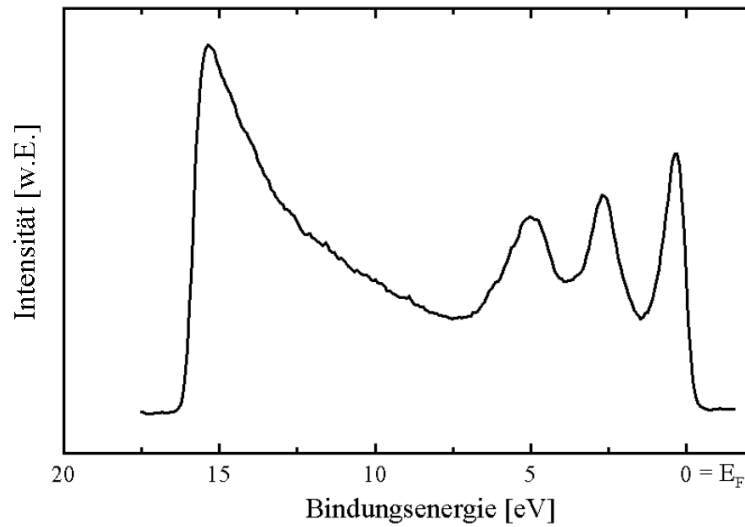


Abbildung 4.4: UP-Spektrum einer sauberen Ru(0001)-Oberfläche.

ein aus der Ru  $3d_{5/2}$ -Intensität abgeleitetes Bild der sauberen Oberfläche. Das Bild wurde bei einer Anregungsenergie von 450 eV aufgenommen und weist eine homogene Intensitätsverteilung auf. Die Ausnahme bilden einige wenige dunkle Bereiche. Die Breite des im bildgebenden Modus abgetasteten Energiebereichs deckt den gesamten Bereich der Ru  $3d_{5/2}$ -Linie ab. Kontrastvariationen der aufgenommenen Bilder entstehen durch lokale Unterschiede in der Photonelektronenausbeute und entsprechen der örtlichen chemischen und/oder elementaren Zusammensetzung der Probe. Die dunklen Bereiche im SPEM-Bilds zeichnen sich durch das Fehlen eines Intensitätsbeitrags des Oberflächenrumpfniveaus aus, hervorgerufen durch Störungen der Gitterstruktur der obersten Rutheniumlage. Diese Störungen konnten als Überreste von durch mechanisches Polieren verursachten Kratzern identifiziert werden. Die Kratzer dienten als einfach zu erkennende Wegweiser für das Wiederfinden der gleichen Oberflächenregionen. Auf diese Weise wurde die Messung von Spektren an der selben Stelle auch nach einem zwischenzeitlichen Transfer der Probe in die Präparationskammer sichergestellt.

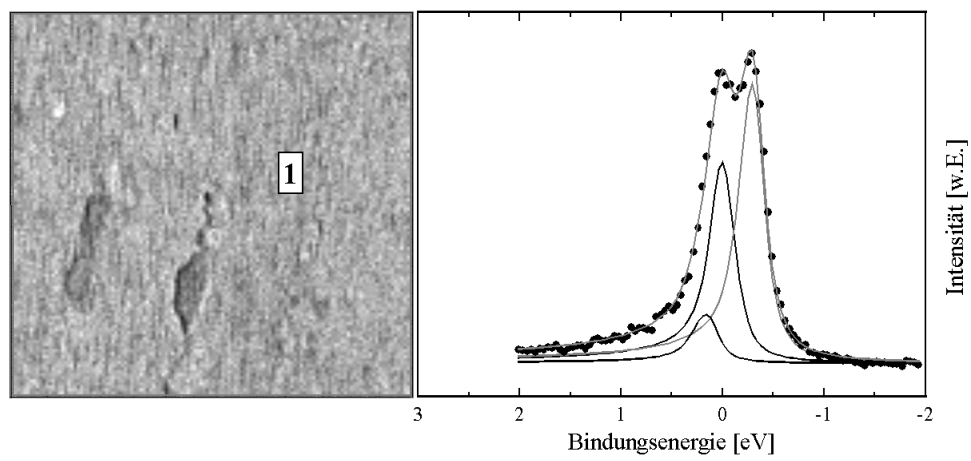


Abbildung 4.5: XP-Spektrum und Bild des chemischen Kontrasts einer sauberen Ru(0001)-Oberfläche.

# Kapitel 5

## Bildung nichtoxidischer Sauerstoffphasen in Ru(0001)

Die Exposition der Ru(0001)-Oberfläche zu großen Mengen Sauerstoff führt unter den bislang angewandten Präparationsbedingungen (Exposition bei hohen Temperaturen, **H**igh **T**emperature, und Drücken bis zu  $< 10^{-3}$  mbar) zur Bildung von ausgedehnten Volumenoxiddömen auf der Oberfläche [20], [90]. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der so präparierten Oberflächen sind bereits recht gut bekannt [90], [18]. Ihre Morphologie hängt im großen Maße von den jeweiligen Oxidationsbedingungen ab (Sauerstoffpartialdruck  $p$ ; Substrattemperatur  $T_P$ ; Oberflächenrauigkeit  $\rho$  etc.).

Im Gegensatz dazu ist über die frühen bis mittleren Bildungsstufen von Ruthenium-Sauerstoff-Phasen praktisch nichts bekannt. Solche Übergangszustände erlangen gerade im Falle der Ru(0001)-Oberfläche große Bedeutung, da ein Beitrag zu katalytischen Reaktionen unter realen Bedingungen sehr wahrscheinlich ist. Wie im folgenden gezeigt wird, können in den frühen und mittleren Phasen des Oxidationsprozesses große Mengen Sauerstoff ohne Bildung von Volumenoxiden im oberflächennahen Bereich gespeichert werden. Dieser Sauerstoff zeigt dabei de facto eine außerordentlich hohe Reaktivität gegenüber der CO-Oxidation, was ihn hinsichtlich einer industriellen Nutzung interessant macht.

### 5.1 Aufnahme von Sauerstoff in den oberflächennahen Bereich

Die Oxidation bei hohen Präparationstemperaturen,  $T_P > 600$  K, und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken,  $p < 10^{-3}$  mbar, erwies sich als effizienter Weg zur Erhöhung des Sauerstoffgehalts der Ru(0001)-Oberfläche. Diese Art der

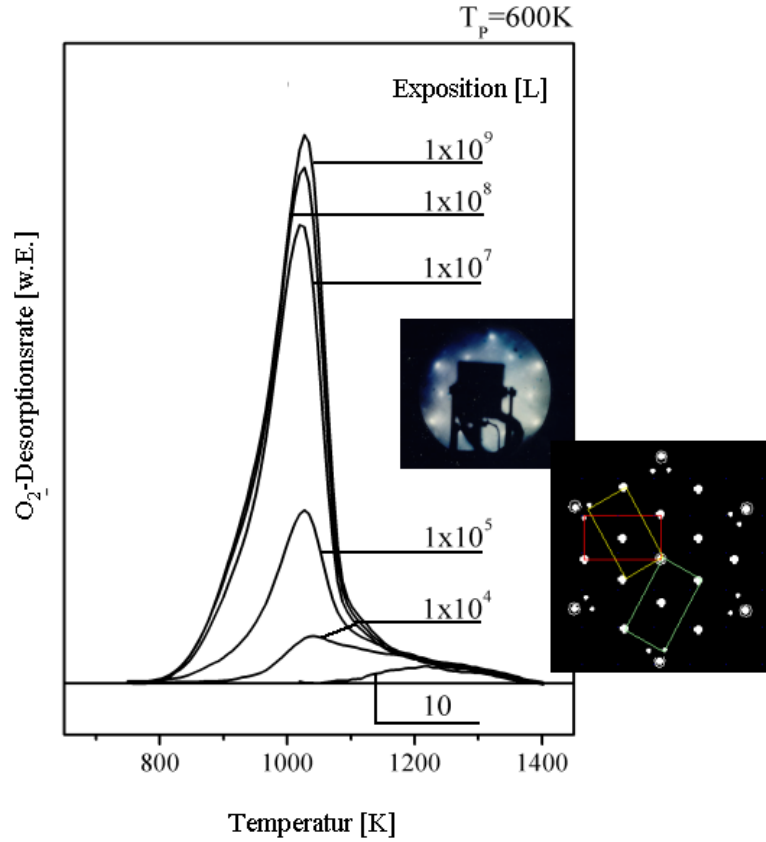


Abbildung 5.1: TDS nach Präparation bei  $T_P = 600\text{ K}$ ; Inset: zugehöriges LEED-Bild (oben,  $E_K = 65\text{ eV}$ ) und schematische Darstellung der Oxidomänen und der (1x1)-Adsorbat-Überstruktur (unten).

Präparation führt zur Bildung von komplexen, lateral ausgedehnten Oxidstrukturen, die in ihrer Endphase von  $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen dominiert wird [22]. Bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes auf bis zu  $1\text{ bar}$  wird die Oxidbildung bereits bei Temperaturen ab etwa  $600\text{ K}$  beobachtet.

Abb. 5.1 zeigt  $\text{O}_2$ -TD-Spektren der  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche, aufgenommen nach der Sauerstoffexposition zwischen  $10$  und  $10^9\text{ L}$ , bei einer Präparationstemperatur  $T_P = 600\text{ K}$ . Niedrige Sauerstoffexpositionen von weniger als  $10^4\text{ L}$  führen zur Chemisorption von atomarem Sauerstoff auf der Oberfläche. Die entsprechenden Desorptionsmaxima in den TD-Spektren sind breit und decken einen weiten Temperaturbereich ab (hier gezeigt für  $10$  bzw.  $10^4\text{ L}$ ). Die Änderung ihrer Form wird charakterisiert durch eine Verringerung der Einsatztemperatur der Desorption mit ansteigender lateralen Dich-



Bedeckung (MLE)	Struktur
0.25	(2x2)
0.5	(1x2)
0.75	(2x2)-3O
1	(1x1)

Tabelle 5.1: Übersicht über die verschiedenen Bedeckungen und LEED-Überstrukturen bei Sauerstoffchemisorption.

te der adsorbierten Sauerstoffatome. Dieses Verhalten spiegelt die repulsive Wechselwirkung zwischen den Atomen in der Adlage wieder. Mit kleiner werdendem Abstand zwischen den einzelnen O-Atomen führt diese zu einer Herabsetzung der Aktivierungsenergie für die Desorption [80], [127]. Die Anordnung der Sauerstoffatome auf der Oberfläche kann durch zusätzliche LEED-Beugungsreflexe zu den Substratreflexen bestimmt werden, was bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war (z. B. [49], [71], [86]). Dabei wurden die in Tabelle 5.1 aufgezeigten Korrelationen zwischen der Bedeckung und den LEED-Überstrukturen gefunden. Mit zunehmender Exposition wird schließlich eine komplette zweidimensionale Sauerstoffmonolage mit einer Sättigungsdichte von  $1.58 \cdot 10^{15} \text{ Atomen/cm}^2$  gebildet. Die Fläche des entsprechenden TD-Spektrums wurde im folgenden zur Kalibration der absoluten Menge der desorbierenden Moleküle in Monolagenäquivalent (MLE) benutzt [26].

Für eine Sauerstoffexposition von  $10^5 L$  wird ein Desorptionspeak bei etwa 1020 K sichtbar. Bei Auftreten dieses Peaks wird die Einsatztemperatur der Desorption nicht weiter verringert. Stattdessen sind im zugehörigen LEED-Bild, zusätzlich zu den (1x1)-Überstrukturen des adsorbierten Sauerstoffs, bereits schwache Beugungsreflexe einer Oxidüberstruktur zu erkennen [1], [18]. Diese zeigen eine rotierte, rechteckige Symmetrie und können einer  $\text{RuO}_2(110)$ -(1x1)-Überstruktur zugeordnet werden [66]. Bei Erhöhung der Sauerstoffexposition auf bis zu  $10^9 L$  dominiert der Desorptionspeak bei 1020 K das gesamte Spektrum. Parallel dazu nimmt die Intensität der Oxidbeugungsreflexe im LEED-Bild zu, ohne die Beugungsreflexe des adsorbierten Sauerstoffs verschwinden zu lassen (Inset in Abb. 5.1).

Sowohl das TD-Spektrum als auch die LEED-Überstruktur sind charakteristisch für die teilweise Bedeckung der Oberfläche mit  $\text{RuO}_2(110)$ -Oxidomänen. Anhand des hier vorgestellten Experiments wird deutlich, daß die Präparation von eventuellen Vorstufen zur Oxidbildung unter Verwendung der bekannten Präparationsbedingungen nur schwer zu realisieren

ist. Ein Fenster für die Präparation eines Oxidvorläufers könnte entweder in einem schmalen Präparationsdruckbereich zwischen etwa  $10^4$  und  $10^5$   $L$  bei Probertemperaturen  $\geq 600$   $K$  oder aber bei Präparationstemperaturen unterhalb von  $600$   $K$  gefunden werden. Die Handhabung des zweiten Weges ist aufgrund der technischen Voraussetzungen im Heimlabor einfacher zu realisieren. Wegen der entsprechenden Bedingungen während der Präparation, der Exposition bei Drücken bis zu  $1$   $bar$  und niedrigeren Probertemperaturen  $< 600$   $K$  (**Low Temperature**), wird im folgenden immer von LT-Präparationen die Rede sein.

Die ersten Hinweise auf die Bildung nichtoxidischer Sauerstoffphasen ergeben sich aus TD-Messungen. Abb. 5.2 zeigt  $O_2$ -TD-Spektren der Ru(0001)-Oberfläche, aufgenommen nach  $O_2$ -Exposition zwischen  $10$  und  $5 \cdot 10^{13}$   $L$  bei einer Präparationstemperatur  $T_P = 475$   $K$  [15]. Expositionen von weniger als  $5 \cdot 10^5$   $L$  führen, wie auch bei höheren Präparationstemperaturen, zur Chemisorption von atomarem Sauerstoff auf der Oberfläche, kenntlich an den entsprechenden breiten Desorptionsmaxima. Die Änderung der Peakform verläuft dabei analog der HT-Präparation bei  $600$   $K$ . Für Sauerstoffexpositionen zwischen  $10^3$   $L$  und  $5 \cdot 10^5$   $L$  wird ein Desorptionspeak bei etwa  $1040$   $K$  sichtbar ( $\alpha$  in Abb. 5.2). Beim Auftreten dieses Peaks wird die bei Einsetzen der Desorption gemessene Temperatur nicht weiter erniedrigt. Bei Betrachtung der den Expositionen zugehörigen LEED-Bildern erweist sich die Exposition von  $5 \cdot 10^5$   $L$  gerade als die kritische Exposition für die Vervollständigung einer Monolage chemisorbierten Sauerstoffs. Das Verhalten der Desorptionspeaks bei Vervollständigung der Chemisorptionslage kann hier, wie bei den Spektren der teilweise oxidierten Oberfläche, durch die repulsive Wechselwirkung zwischen den Adsorbatatomen erklärt werden [127], [124]. Bei höheren Expositionen ist für die HT-Präparation ein Maximum bei  $1020$   $K$  zu beobachten. Im Gegensatz dazu wächst der  $\alpha$ -Peak auch nach der Vervollständigung einer Monolage mit zunehmender Sauerstoffexposition weiter, ohne daß sich die Desorptionstemperatur ändert. Dieses Verhalten deutet auf eine Desorption 1. Ordnung hin. Der Peak dominiert das Spektrum bis zu Expositionen von  $10^8$   $L$ . Da die desorbierte Sauerstoffmenge aber bereits etwa  $1.5$   $MLE$  beträgt, ohne daß sich eine Änderung der LEED-Reflexe zeigt, muß angenommen werden, daß der zusätzliche Sauerstoff in der "Subsurface"-Region gespeichert wird. Parallel dazu wird für Expositionen von mehr als  $10^7$   $L$  ein neues Desorptionsmaximum bei Temperaturen zwischen  $900$  und  $980$   $K$  beobachtet ( $\beta$  in Abb. 5.2). Peak  $\beta$  wächst ebenfalls mit zunehmender Exposition, bis bei etwa  $10^{12}$   $L$  beide Maxima  $\alpha$  und  $\beta$  eine vergleichbare Intensität haben. Im Bereich dieser Expositionen beginnt eine leichte Verschiebung der Desorptionstemperatur von  $\alpha$  zu etwas höheren Temperaturen. Peak  $\beta$  wächst bis zu einer Sauerstoffmenge von etwa  $3.5$   $MLE$  bei  $5 \cdot 10^{13}$   $L$ . Bei dieser Exposition

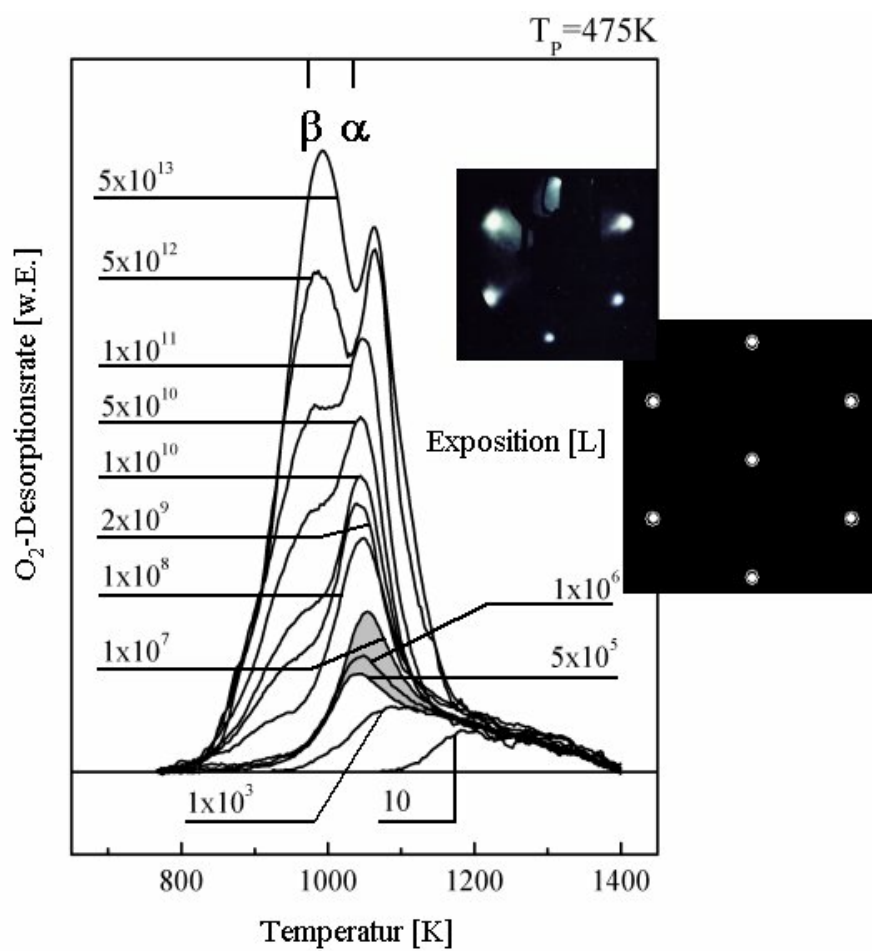


Abbildung 5.2: TDS nach Präparation bei  $T_P = 475 K$ ; Inset: zugehöriges LEED-Bild (oben,  $E_K = 65 eV$ ) und schematische Darstellung der  $(1 \times 1)$ -Adsorbat-Überstruktur (unten).

wurde diese Serie gestoppt, da die Expositionszeit bei 1 *bar* Sauerstoffdruck bereits 18 Stunden betrug. Das Desorptionsmaximum  $\beta$  ist nur bei Präparationstemperaturen von weniger als 600 *K* als unterscheidbarer Peak mit eigenem Maximum zu erkennen. Wie bereits in Abb. 5.1 gezeigt, setzt bei höheren Präparationstemperaturen die Oxidbildung ein. Das entsprechende Desorptionsmaximum dominiert dann den gesamten Desorptionsbereich. Im Unterschied zur oxidierten Oberfläche bei  $T_P = 600$  *K* bleiben die LEED-Beugungsreflexe, die nach Vervollständigung der Sauerstoffchemisorptionslage eine (1x1)-Überstruktur zeigten, bis zu einer Exposition von  $10^{11}$  *L* und einem Sauerstoffgehalt von etwa 2.7 *MLE* unverändert, wobei lediglich eine Zunahme in der Untergrundhelligkeit und eine Verschmierung der Beugungsmaxima festzustellen war (Inset in Abb. 5.2). Auch bei höheren Expositionen waren keine Hinweise auf eine Oxidüberstruktur zu entdecken. Stattdessen verschwanden die Beugungsreflexe nach einer Exposition von  $5 \cdot 10^{13}$  *L*, und es konnte nur noch ein diffuser Untergrund beobachtet werden. Dies deutet auf das Fehlen einer langreichweitigen kristallographischen Ordnung hin, wie sie z. B. bei amorphen Beschichtungen beobachtet wird [143]. Bei hohen Expositionen findet offenbar eine starke Un- bzw. Umordnung der Oberfläche durch den eingebrachten Sauerstoff statt.

Ein weiterer Beleg auf die oxidfreie Sauerstoffaufnahme unter LT-Bedingungen ergibt sich bei Betrachtung der Desorptionsspektren im Bereich zwischen 300 und 600 *K*. Kürzlich wurde gezeigt, daß bei hoher Temperatur erzeugte  $RuO_2(110)$ -Domänen koordinativ ungesättigte Rutheniumatome ( $Ru_{cus}$ ) als zusätzliche Adsorptionsplätze für Sauerstoffatome aufweisen [25], [90], [66], [105]. Solche  $O_{cus}$ -Atome (von engl.: coordinative unsaturated sites) bleiben auf den  $RuO_2$ -Domänen bis zu einer Probertemperatur von etwa 600 *K* adsorbiert. Die Existenz dieser gegenüber der CO-Oxidation äußerst reaktiven [25], [45]  $O_{cus}$ -Atome kann als Fingerprint für den grundlegenden Unterschied zwischen aus dem "Subsurface"-Bereich als Peak  $\alpha$  und  $\beta$  desorbierenden Sauerstoff einerseits und dem in  $RuO_2$ -Domänen gebundenen Oxidsauerstoff andererseits verwendet werden. Abb. 5.3 zeigt  $O_2$ -TD-Spektren im Desorptionsbereich des  $O_{cus}$  zwischen 300 und 600 *K* nach der zusätzlichen Exposition von 10 *L* molekularem Sauerstoffs bei Raumtemperatur auf drei verschiedenen vorpräparierten Oberflächen. Das mittlere Spektrum wurde nach der zusätzlichen Adsorption auf eine teilweise mit  $RuO_2$ -Domänen bedeckte Oberfläche gemessen. Die Oxidationsbedingungen waren die gleichen wie in Ref. [18] ( $T = 750$  *K*,  $p = 5 \cdot 10^{-3}$  *mbar*,  $D = 10^5$  *L*). Die TD-Spektren des  $O_{cus}$  stimmen gut mit den dort gezeigten überein. Das untere Spektrum stammt von einer nur "Subsurface"-Sauerstoff enthaltenden Oberfläche, die zusätzlichen 10 *L* Sauerstoff bei Raumtemperatur ausgesetzt wurde. Die Oberfläche wurde zuvor bei einer Temperatur von 475 *K* einer

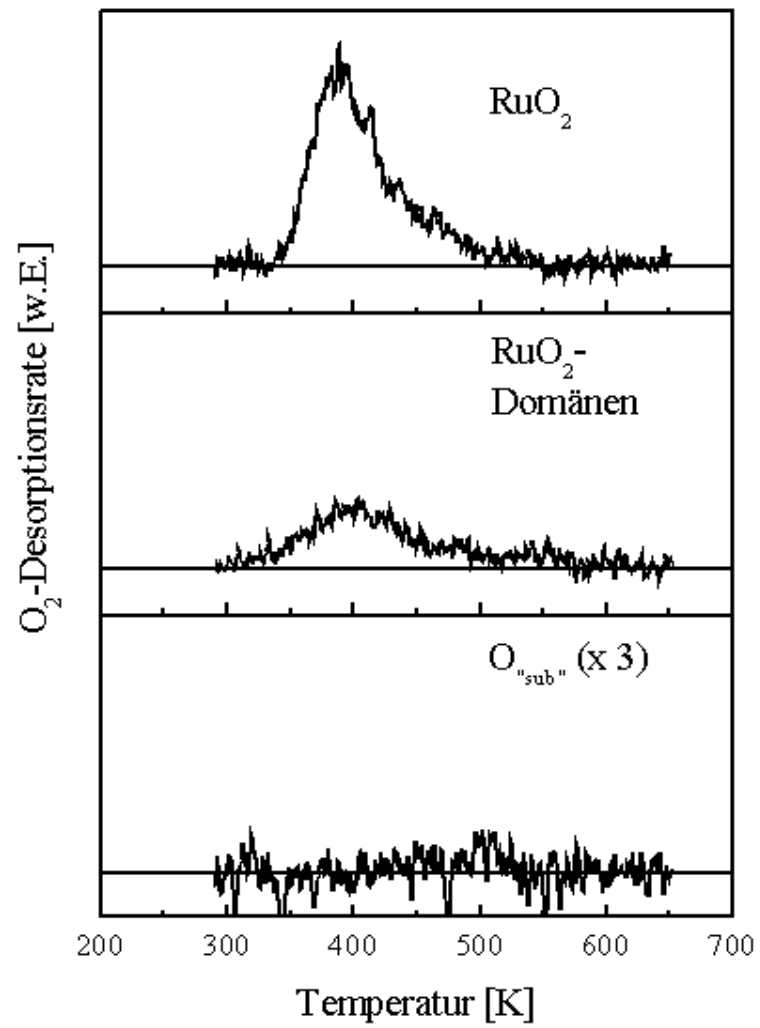


Abbildung 5.3: TDS im Bereich des *cus*-Sauerstoffs für verschiedene Präparationen.

Exposition von  $10^{11}$  L Sauerstoff mit einem Partialdruck von 1 bar ausgesetzt. Das zugehörige LEED-Bild wies keine Oxidreflexe auf (Inset Abb. 5.2). Offensichtlich ist in dem gezeigten Temperaturbereich keinerlei  $O_{cus}$ -Desorption zu beobachten. Die im obersten Spektrum gezeigte Desorption repräsentiert die Situation für eine mit einer dicken Oxidschicht bedeckten Oberfläche, auf die zusätzlicher Sauerstoff adsorbiert wurde (Oxidationsbedingungen:  $T = 750$  K,  $p = 100$  mbar,  $D = 10^{10}$  L). Das Spektrum zeigt einen voll entwickelten  $O_{cus}$ -Desorptionspeak. Nur die ganz oder teilweise mit Oxid bedeckten Oberflächen ermöglichen demnach eine dissoziative Adsorption von Sauerstoffmolekülen bei Raumtemperatur. Entsprechend den in Abb. 5.3 gezeigten Spektren kann daher eine teilweise oder komplette Bedeckung mit  $RuO_2$  bei der mit der LT-Methode präparierten Oberfläche ausgeschlossen werden.

Die bisher gezeigten Ergebnisse der TD- und LEED-Experimente weisen auf die oxidfreie Aufnahme größerer Mengen Sauerstoff in die Probenoberfläche hin. Dabei ist jedoch zu beachten, daß nur in den LEED-Experimenten ein Probenzustand direkt nach der Präparation untersucht wird. Beim Heizen der Probe zur Aufnahme eines TD-Spektrums ist eine thermische Umwandlung von präparierten Zuständen in andere, die schließlich zu einer Desorption in Form der beobachteten Peaks führen, nicht auszuschließen [57]; [96]). Um einerseits die Auswirkungen der Präparation von "Subsurface"-Sauerstoff auf die elektronische Struktur der Oberfläche zu untersuchen, andererseits einen Zusammenhang der gefundenen Valenzbandzustände mit den TD-Experimenten herzustellen, wurden die Eigenschaften der Ru(0001)-Valenzbandregion für verschiedene LT-Präparationen mit Hilfe der UPS beobachtet. Das Auslösen von Photoelektronen erfolgte durch die He-I-Anregung einer Entladungslampe, welche in einem Winkel von  $45^\circ$  zur Probe positioniert wurde. Die emittierten Photoelektronen wurden senkrecht zur Probenoberfläche detektiert.

Abb. 5.4 zeigt einen Vergleich der UP-Spektren einer sauberen Ru(0001) (unten) und einer mit  $RuO_2$ -Domänen bedeckten Oberfläche (oben) mit einer Serie von Spektren einer Oberfläche, die jeweils zunehmenden Sauerstoffexpositionen bei  $T_P = 475$  K ausgesetzt wurde (Mitte). Das Spektrum der sauberen Oberfläche weist die bekannten 4d-Emissionslinien bei 5.0, 2.6 und 0.3 eV auf (I, II bzw. III in Abb. 5.4; [57], [96]). Bei der kritischen Exposition von etwa  $5 \cdot 10^5$  L und  $T_P = 475$  K wird die Oberfläche gerade von der Sauerstoffchemisorptionslage komplett abgedeckt. Die Emissionslinien I und II zeigen dabei eine kontinuierliche Verschiebung in entgegengesetzter Richtung. Während die Bindungsenergie von Emissionslinie II um etwa 0.3 eV abgesenkt wird, erhöht sich die von Emissionslinie I um etwa 0.5 eV (hier nicht gezeigt). Die Emissionslinie III weist eine leichte Verschiebung um +0.1 eV

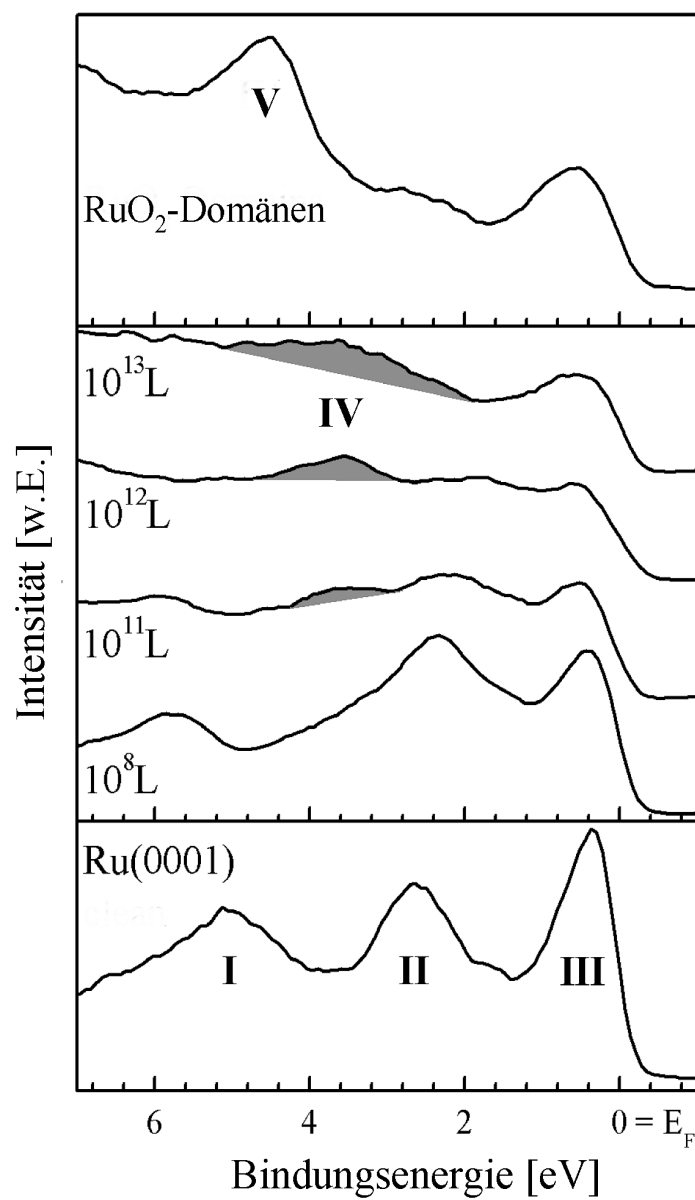


Abbildung 5.4: Vergleich der Valenzbandspektren einer sauberen (unten) und oxidierten Ru(0001)-Oberfläche mit Spektren einer "Subsurface"-Oberfläche nach verschiedenen Expositionen; die grauen Schattierungen zeigen die Entwicklung der Emissionlinie IV.

auf.

Bei einer weiteren Erhöhung der Exposition von  $10^5$  bis  $10^8$   $L$  setzt sich dieser Trend fort, bis der Zustand des untersten Spektrums im mittleren Kasten erreicht ist. Die Verschiebungen der Bindungsenergien erreichten hier ein Maximum von  $-0.4$  bzw.  $+0.7$   $eV$  für Linie II bzw. I sowie  $+0.2$   $eV$  für Linie III. Aus den entsprechenden TD-Spektren ließ sich für diese Situation ein gesamter Sauerstoffgehalt von deutlich mehr als 1  $MLE$  ableiten. Die Inkorporation in den oberflächennahen Bereich setzt unter diesen Bedingungen bereits ein, und das Desorptionsmaximum  $\alpha$  ist in den TD-Spektren deutlich ausgeprägt.

Für Expositionen von mehr als  $10^8$   $L$  überschreitet die gesamte aufgenommene Sauerstoffmenge bereits 1.8  $MLE$  und eine neue Emissionslinie IV wird bei einer Bindungsenergie von etwa 3.6  $eV$  sichtbar. Gleichzeitig werden die Intensitäten aller Ru4*d*-Linien abgeschwächt. Bei einer Exposition von etwa  $10^{11}$   $L$  sind Emissionslinie I und II kaum noch vom Untergrund zu unterscheiden. Emissionslinie III erscheint deutlich abgeschwächt und weist eine weitere Verschiebung auf etwa 0.6  $eV$  auf. Für Sauerstoffexpositionen von mehr als  $10^{11}$   $L$  nimmt die Intensität der neuen Emissionslinie weiter zu, bis sie schließlich bei Expositionen von mehr als  $10^{12}$   $L$  das Spektrum dominiert. Als einzige weitere Emissionslinie bleibt Linie III sichtbar, jedoch im Vergleich zu Spektren geringer Exposition mit deutlich schwächerer Intensität. Hier übersteigt der Sauerstoffgehalt bereits 3  $MLE$ .

Die für die LT-Expositionen gemessenen Spektren der Valenzelektronen unterscheiden sich deutlich von denen einer sauberen Rutheniumoberfläche. Die anfänglichen Stadien der Besetzung des oberflächennahen Bereiches mit Sauerstoff sind im UPS durch eine kontinuierliche Verschiebung der Ru4*d*-Linien gekennzeichnet, die ihren Anfang bereits bei der Bildung der Chemisorptionslage nimmt. Dieser Prozeß wird höchstwahrscheinlich durch die Einbringung von Sauerstoffatomen auf energetisch günstige Plätze auf der zweiten Rutheniumlage hervorgerufen, was wiederum zu einer Verringerung des elektronischen Überlapps der 4*d*-Orbitale von benachbarten Rutheniumatomlagen führen kann. Dies verursacht dann die beobachtete weitere Verschiebung der Ru4*d*-Linien [57], [96].

Zum Vergleich der durch hohe Sauerstoffexposition hervorgerufenen Zustandsänderungen mit denen durch starke Oxidation verursachten, ist in Abb. 5.4 oben ein Valenzbandspektrum einer bei  $T_P = 750$   $K$  und einer Exposition von  $10^5$   $L$  stark oxidierten Ru(0001)-Oberfläche aufgeführt. Die Oberfläche ist nach einer solchen Behandlung hauptsächlich mit Oxiddomänen bedeckt [25], was im Spektrum durch eine intensive Emissionslinie V bei etwa 4.4  $eV$  deutlich wird [18]. Vergleicht man das Spektrum einer von "Subsurface"-Sauerstoff dominierten Substratoberfläche mit dem Spektrum



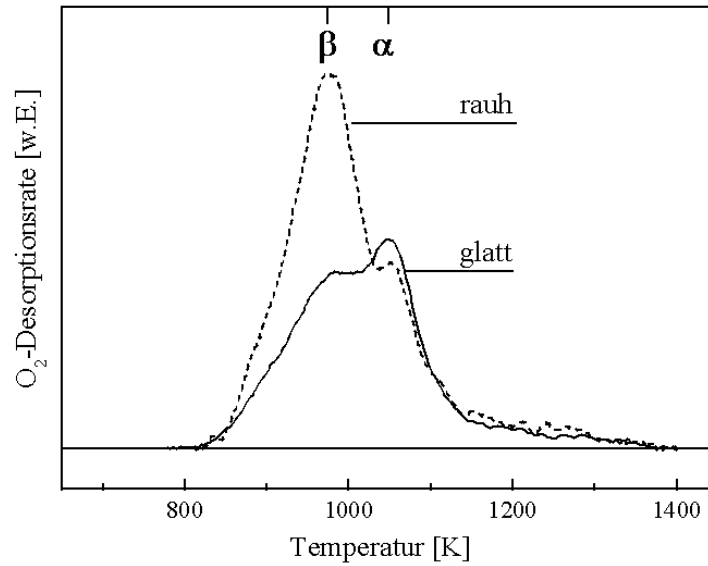


Abbildung 5.5: Vergleich der TDS einer glatten (durchgezogene Linie) und einer gesputterten (gestrichelte Linie,  $E_{kin} = 500 \text{ eV}$ ,  $I_T = 1.5 \text{ mA}$ ) mit  $10^{11} \text{ L}$  bei  $T_P = 475 \text{ K}$  präparierten Ru(0001)-Oberfläche.

einer von Oxiddomänen dominierten Oberfläche, so sind keine übereinstimmenden Eigenschaften zu finden; ein weiterer Hinweis auf die nichtoxidische Beschaffenheit der Oberfläche. Das hier beobachtete langsame Verschwinden der Linien I und II bei Expositionen von mehr als  $10^{11} \text{ L}$  hängt möglicherweise mit der Änderung der elektronischen Struktur durch die einsetzende Bildung von mikroskopischen Oxidkeimen zusammen. In kürzlich vorgenommenen DFT-Rechnungen von Reuter et al. [104] wird die Bildung von Oxidomänen mit Volumeneigenschaften ab Sauerstoffmengen von etwa  $4 \text{ MLE}$  erwartet. Die Bildung von Oxidkeimen bei einem etwas geringeren Sauerstoffgehalt zwischen 3 und  $4 \text{ MLE}$  ist also sehr wahrscheinlich.

Bei Betrachtung der Expositionen ist zu erkennen, daß das Auftauchen der weiteren Emissionslinie IV bei  $3.6 \text{ eV}$  mit dem Erscheinen des Desorptionsspeaks  $\beta$  im TD-Spektrum zusammenfällt. Ein erster Hinweis auf die Natur des Desorptionsspeaks  $\beta$  zeigt sich bei Änderung der Oberflächentopographie vor der Präparation der Oberfläche mit Sauerstoff. Es ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der Menge des über Peak  $\beta$  desorbierten Sauerstoffs und der Defektdichte auf der Probenoberfläche. In Abb. 5.5 sind zwei TD-Spektren aufgeführt, aufgenommen nach jeweils der gleichen Präparation einer mild mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen gesputterten und einer glatten Ru(0001)-Oberfläche [15]. Auf der gesputterten Oberfläche weist der Desorptionsspeak

$\beta$  bei 980 K eine deutlich größere Intensität auf als bei der glatten. Die zusätzlich aufgenommene Sauerstoffmenge beträgt dabei etwa 1 MLE. Der Desorptionsspeak  $\alpha$  bei 1040 K bleibt in seiner Intensität praktisch unverändert. Dementsprechend muß die Bildung der mit Desorptionsspeak  $\beta$  zusammenhängende Sauerstoffspezies mit der durch das Sputtern induzierten Rauigkeit der Oberfläche verknüpft sein. Genauere Untersuchungen zu diesem Zusammenhang werden in Kapitel 6 vorgestellt. Entsprechend dem simultanen Wachstum des Desorptionsmaximums  $\beta$  und der Emissionslinie IV ist die Zuordnung der Emissionslinie zur Aufnahme von Sauerstoff über Oberflächendefekte plausibel. Es kann jedoch hier nicht festgestellt werden, ob die Emissionslinie IV im UP-Spektrum durch eine Änderung der Bandstruktur oder durch lokalisierte O-2p-Zustände hervorgerufen wird. Des weiteren ist anhand der gefundenen Valenzbandzustände ohne weitere Experimente noch keine Aussage über etwaige Zustände unmittelbar vor der Desorption des aufgenommenen Sauerstoffs möglich.

Wie oben gezeigt, verändert die Sauerstoffeinlagerung das Valenzbandspektrum der entsprechenden Oberfläche erheblich. Dies spiegelt sich gewöhnlich nicht nur in Verschiebungen der Bindungsenergien und dem Auftauchen neuer Emissionslinien wieder, sondern auch in der Änderung der mittleren Austrittsarbeit der Elektronen, wobei sich häufig eine drastische Erniedrigung bei Oxidbildung einstellt (z. B. [25], [72]). Abb. 5.6 zeigt eine Zusammenstellung aus LEED- und TDS-Daten sowie den Austrittsarbeitsänderungen  $\Delta\phi$  für eine Präparation bei  $T_P = 475$  K. Zum Vergleich ist dem die Austrittsarbeitsänderung einer bei 750 K oxidierten Oberfläche gegenübergestellt. Sowohl  $\Delta\phi$  (bestimmt aus der Sekundärkante der UP-Spektren) als auch die aus dem TDS abgeleitete Sauerstoffaufnahme (unten) sind in Abhängigkeit der logarithmisch aufgetragenen Sauerstoffexposition dargestellt.  $\Delta\phi$  ist bezogen auf die Austrittsarbeit einer sauberen Rutheniumoberfläche bei etwa 5.4 eV [25], [117]. Der Bereich der Expositionen in dem eine O(1x1)-LEED-Überstruktur beobachtet wurde, ist als gestrichelte Linie gekennzeichnet. Diese Überstruktur erscheint mit dem Komplettieren der Chemisorptionslage bei einer Exposition von etwa  $10^5$  L (Pfeil ❶ in Abb. 5.6). Mit der Sättigung der Oberfläche mit atomarem Sauerstoff erreicht diese Lage aus Dipolen ihre größte Stärke [127] und somit auch die Austrittsarbeit ihren höchsten Wert. Ein ähnliches Verhalten wurde z.B. auch für die Sauerstoffadsorption von Iridium beobachtet [75]. Im Bereich von Expositionen bis zu  $10^8$  L, in welchem sich der gesamte Sauerstoffgehalt der Oberfläche kontinuierlich auf etwa 1.5 MLE erhöht, wird die Austrittsarbeit um 0.3 eV verringert. Dies fällt mit der maximalen Verschiebung von Emissionslinie I im entsprechenden UP-Spektrum zusammen (Pfeil ❷). Sowohl mit UPS als auch mit TDS ist eine Sauerstoffaufnahme in die Oberfläche erst nach der Vervoll-

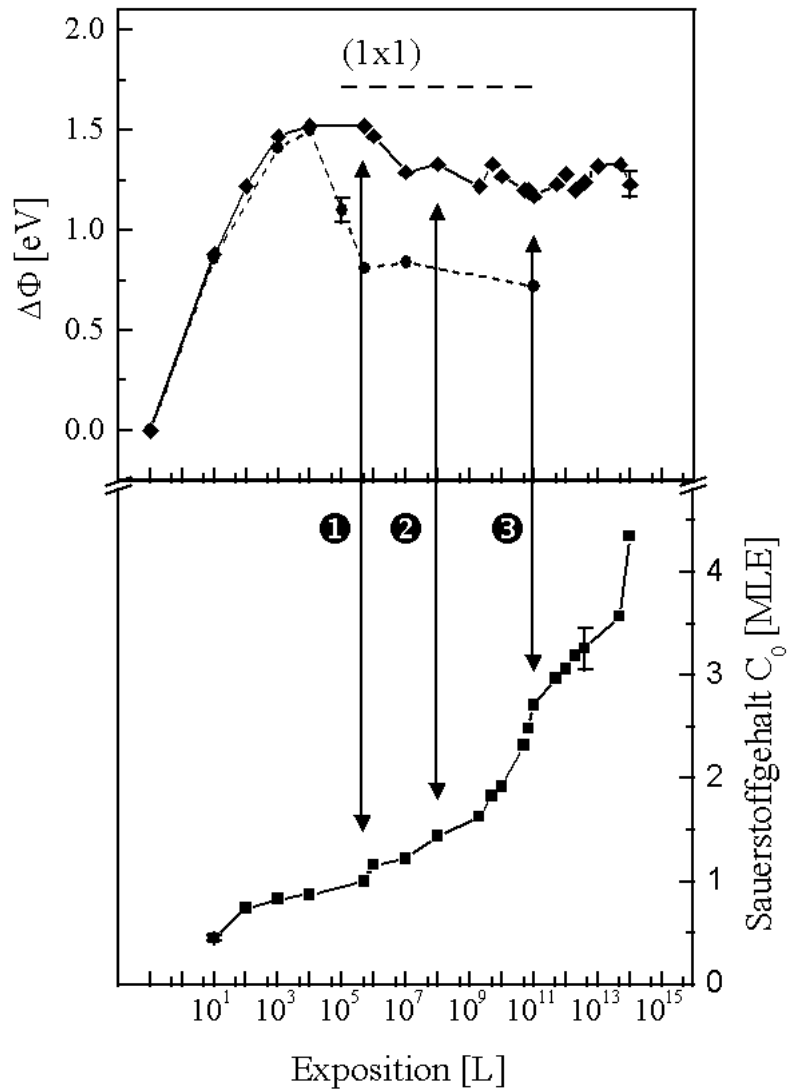


Abbildung 5.6: Gegenüberstellung der Austrittsarbeitsänderung  $\Delta\phi$  ( $T_P = 475$  K:  $\blacklozenge$ ; ( $T_P = 750$  K:  $\bullet$ ), der aufgenommenen Sauerstoffmenge ( $\blacksquare$ ) und dem Bereich der (1x1)-LEED-Überstruktur (gestrichelte Linie im oberen Kasten).

ständigung der Chemisorptionslage festzustellen. Offenbar verbleibt der Sauerstoff solange auf der Oberfläche, bis keine freien Adsorptionsplätze mehr vorhanden sind. Erst dann werden energetisch weniger favorisierte Plätze unterhalb der ersten Lage besetzt [123], [135]. Die Einbringung von Sauerstoff unter die erste Rutheniumlage verursacht eine Verringerung der Austrittsarbeit. Die elektronegativen Sauerstoffatome erniedrigen die Stärke des Dipolmoments zwischen Sauerstoffatom und der obersten Rutheniumlage; die Austrittsarbeit wird kleiner. Ein ähnlicher Einfluß des "Subsurface"-Sauerstoffs auf die Austrittsarbeit konnte auch für das O/Pd-System beobachtet werden [16], [52]. Interessanterweise ändert sich die Austrittsarbeit für Expositionen von bis zu  $10^{11}$  L, wo sich die Zunahme des Sauerstoffgehalts deutlich von 1.5 *MLE* auf etwa 3 *MLE* erhöht und die neue Emissionslinie IV im UP-Spektrum auftaucht, praktisch gar nicht (Pfeil ③). Auch die O(1x1)-LEED-Überstruktur wird nicht von der Zunahme des Sauerstoffgehalts beeinflusst. Mit weiterer Erhöhung der Exposition ändert sich die Steigung der Sauerstoffaufnahme kurve erneut. Hier ist die Bildung von Oxidkeimen nicht auszuschließen [104]. Während sich  $\Delta\phi$  immer noch nicht ändert, verschwindet die O(1x1)-LEED-Überstruktur langsam, bis keine Beugungsmaxima mehr vom diffusen Untergrund zu unterscheiden sind.

Das Verhalten der Austrittsarbeit an einer bei hohen Temperaturen oxidierten Oberfläche unterscheidet sich von den eben beschriebenen Verhältnissen grundlegend. Nach Erreichen des Maximums bei Vervollständigung der Chemisorptionslage fällt dort die Austrittsarbeit sofort nach Einsetzen der Oxidation um mehr als 0.7 eV ab (oberer Kasten, Abb. 5.6). Die Oberfläche ist in dem hier dargestellten Fall mit  $RuO_2$ -Inseln bedeckt und die gemessene Elektronenaustrittsarbeit im wesentlichen von den aus diesen Bereichen emittierten Elektronen bestimmt. Die Domänenbildung wird auch durch zusätzliche Oxidmaxima im LEED-Bild deutlich [66] und kann durch Betrachtung lateraler Änderungen der Austrittsarbeit direkt mit der **Photo Electron Emission Microscopy** beobachtet werden [21].

Auch die zuletzt vorgestellten Ergebnisse belegen die oxidfreie Aufnahme von Sauerstoff in die Ru(0001)-Oberfläche. Dabei liegt die Vermutung nahe, daß die gebildeten Sauerstoff/Ruthenium-Phasen einen Vorläuferzustand zur eigentlichen Oxidbildung darstellen. Das folgende Experiment soll diese Vermutung weiter untermauern. Wie bereits erwähnt, ist die Präparation der nichtoxidischen Sauerstoffphasen im HT-Bereich sicherlich nur sehr schwierig zu realisieren ist. Geht man in den üblichen Präparationsschritten, wie z. B. in Abb. 5.1, voran, ist bei Anwendung der TD-Spektroskopie nur ein direkter Übergang von den Spektren der Chemisorptionslage zu denen der Oxidphase zu beobachten. Daher wurde versucht, die nichtoxidische Phase auch bei einer sehr hohen Temperatur durch kleine Expositionsschritte zu

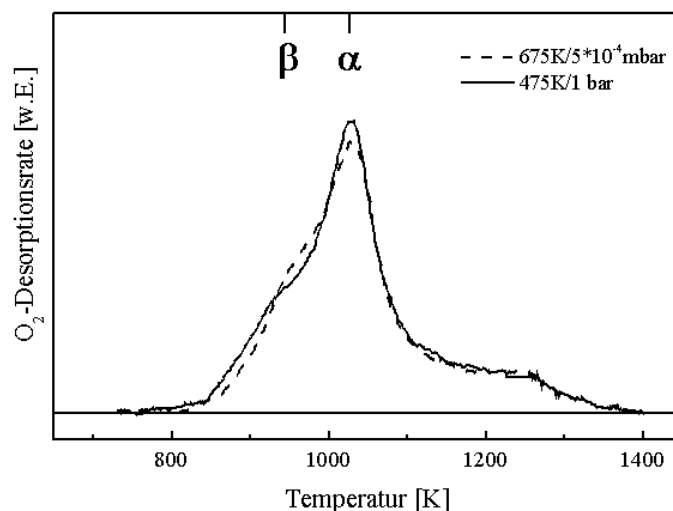


Abbildung 5.7: Gegenüberstellung der TD-Spektren im LT- (durchgezogenes Spektrum) und HT-Bereich (gestricheltes Spektrum) für einen Sauerstoffgehalt von 3 *MLE*.

präparieren. Abb. 5.7 zeigt die TD-Spektren einer bei 475 *K* und einer Exposition von  $10^{11}$  *L* sowie einer bei  $T_P = 675$  *K* und  $5 \cdot 10^4$  *L* präparierten Oberfläche. Die im LT-Bereich präparierte Oberfläche zeigt wieder das typische Spektrum der nichtoxidischen Sauerstoffphase, wie es schon in Abb. 5.2 für eine Exposition von  $10^{11}$  *L* beobachtet wurde. Das Spektrum der bei hoher Temperatur präparierten Oberfläche entspricht diesem Spektrum erstaunlich gut. Das Präparationsfenster ist dabei aber ausgesprochen klein. Bei Expositionen von  $3 \cdot 10^4$  *L* war nur das Desorptionsspektrum des chemisorbierten Sauerstoffs nachzuweisen, während schon bei Expositionen von  $7 \cdot 10^4$  *L* das typische breite Desorptionsmaximum von Oxiden bei 1020 *K* zu beobachten war. Offenbar durchläuft auch eine im HT-Bereich präparierte Oberfläche die der Oxidation vorangehenden "Subsurface"-Zustände. Das Ergebnis legt außerdem die Vermutung nahe, daß auch bei einer teilweise mit Oxidomänen bedeckten Oberfläche die Bereiche zwischen den Domänen mit Sauerstoff im oberflächennahen Bereich besetzt sein können. Desweiteren ist festzustellen, daß die Bildung von Volumenoxiden offenbar sehr stark von der Probertemperatur abhängt.

Zum Abschluß dieses Abschnitts seien hier noch einmal alle bisherigen Ergebnisse zusammengefaßt. Bei einer Präparationstemperatur von 475 *K* kann die Ru(0001)-Oberfläche bis zu 3 *MLE* Sauerstoff aufnehmen, ohne daß die typischen Merkmale einer Oxidbildung beobachtet werden. Die TD-Spektren

dieser Präparation weisen zwei gut unterscheidbare Desorptionsmaxima  $\beta$  und  $\alpha$  auf. Mit Hilfe von LEED und UPS konnte nachgewiesen werden, daß bereits nach der Präparation neue, bislang nicht beobachtete nichtoxidische Ruthenium-Sauerstoff-Phasen gebildet werden. Ihre Entstehung hängt offenbar mit Oberflächendefekten zusammen. Messungen der Austrittsarbeitsänderungen zeigen ein leichtes Absinken nach Vervollständigung der Chemisorptionslage, was auf Sauerstoffatome unter der ersten Rutheniumlage schließen läßt. Auch bei relativen Bedeckungen von bis zu 4 *MLE* ist kein Absinken der Austrittsarbeit auf für Oxide typische Werte festzustellen. Des weiteren wird auch bei hohen Präparationstemperaturen die Bildung der nichtoxidischen Phasen vor dem Übergang zum Oxid beobachtet, wenn auch in einem sehr kleinen Präparationsbereich. Insgesamt lassen die hier erzielten Ergebnisse auf eine Oxid-Vorläuferphase schließen, welche nach Vervollständigung der kompletten Chemisorptionslage gebildet wird. Ihre Bildung wird begünstigt durch die niedrige Präparationstemperatur, vor allem bei hohen Sauerstoffexpositionen.

## 5.2 Kinetik der Sauerstoffaufnahme: Erste Folgerungen

Aus der Literatur und dem in Abschnitt 5.1 vorgestellten Experiment ist ersichtlich, daß eine Oxidbildung bei Temperaturen oberhalb von 600 *K* einsetzt (HT-Präparation; [66], [23]). Dabei ist eine starke Abhängigkeit der gebundenen Sauerstoffmenge von der Präparationstemperatur zu beobachten. Eine solche Temperaturabhängigkeit ist in den TD-Spektren auch für  $T_P < 600$  *K* zu beobachten. Dies äußert sich in Intensitätsänderungen der beiden Desorptionspeaks  $\alpha$  und  $\beta$  in Abhängigkeit von der Präparationstemperatur. Abb. 5.8 zeigt eine Präparationssequenz bei  $T_P = 525$  *K* und verschiedenen Expositionen [15]. Die Abfolge des Auftretens der Desorptionsmaxima entspricht der LT-Präparation bei  $T_P = 475$  *K* aus Abb. 5.2. Peak  $\beta$  entwickelt sich erst, wenn die Bildung von  $\alpha$  weitgehend abgeschlossen ist. Das zweite, wichtige Resultat dieses Experiments zeigt sich beim qualitativen Vergleich der Peakintensitätsverhältnisse  $\beta/\alpha$ . Um ein ähnliches Peakverhältnis zu erzeugen benötigt man bei einer Präparationstemperatur von 525 *K* eine um zwei Größenordnungen kleinere Exposition als bei einer Präparationstemperatur von 475 *K*. Andererseits wird bei einer Präparationstemperatur nahe der Raumtemperatur und Expositionen bis zu  $10^{14}$  *L* Peak  $\beta$  nur als schwache Schulter an der Niedrigtemperaturseite vom Desorptionsmaximum  $\alpha$  beobachtet. Für die Ausbildung eines signifikanten  $\beta$ -Maximums sind

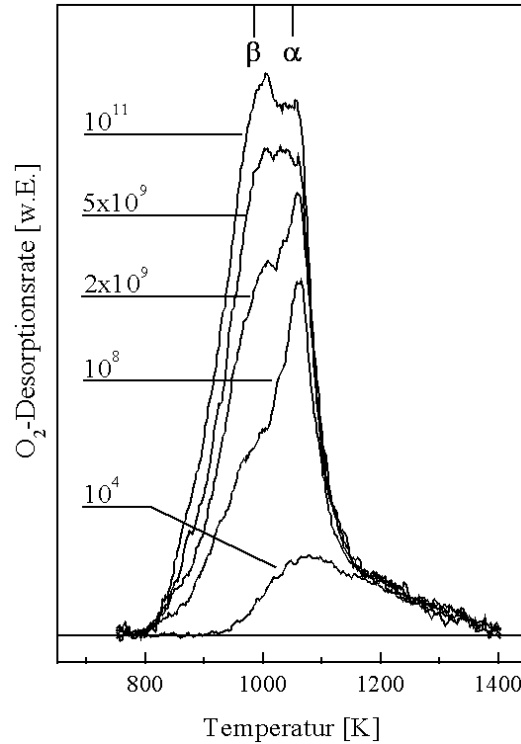


Abbildung 5.8: TD-Spektren im LT-Bereich bei  $T_P = 525\text{ K}$  bei Expositionen zwischen  $10^4$  und  $10^{11}\text{ L}$ .

offenbar wesentlich höhere Expositionen notwendig.

Eine genauere Analyse der Temperaturabhängigkeit in kleinen Temperaturintervallen zwischen 300 und 575 K bei konstanter Sauerstoffexposition von  $10^{11}\text{ L O}_2$  (Abb. 5.9) zeigt praktisch die gleiche Sequenz für die Bildung der beiden Desorptionsmaxima wie in Abb. 5.2 und 5.4. Offensichtlich ist die Reihenfolge des Auftretens der beiden Peaks im wesentlichen unabhängig von der Präparationstemperatur. Auch in diesem Experiment entwickelt sich Peak  $\beta$  erst, wenn die Bildung von  $\alpha$  abgeschlossen ist. Zu einer deutlichen Ausbildung von  $\beta$  wird allerdings eine Präparationstemperatur von mehr als 375 K benötigt. Dies impliziert eine umgekehrte Kopplung zwischen Temperatur und Exposition: je höher die Temperatur, desto niedriger ist die benötigte Exposition, um eine vergleichbare Sauerstoffaufnahme zu erzeugen. Die Temperaturabhängigkeit deutet außerdem auf einen diffusionsbestimmten Aufnahme-prozeß hin. So nimmt eine bei einem bar, respektive  $10^{11}\text{ L}$  und  $T_P = 475\text{ K}$  präparierte Oberfläche etwa 2.7 MLE auf. Für die gleiche Menge Sauerstoff muß bei  $T_P = 375\text{ K}$  und 1 bar etwa 18 Stunden ( $5 \cdot 10^{13}\text{ L}$ )

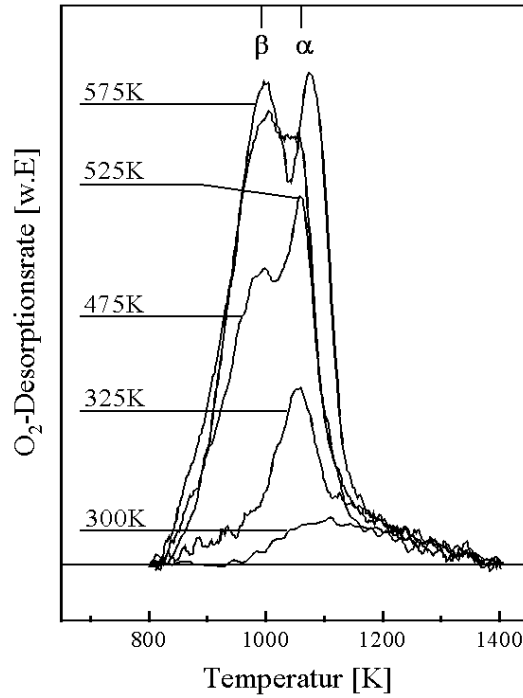


Abbildung 5.9: TD-Spektren im LT-Bereich nach Exposition von  $10^{11}$  L  $O_2$  bei verschiedenen Präparationstemperaturen ( $300\text{ K} < T_P < 575\text{ K}$ ).

exponiert werden.

Die gefundene Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffaufnahme wird unterstrichen durch charakteristische Änderungen im Valenzbandbereich. Abb. 5.10 zeigt die Valenzbandspektren einer Ru(0001)-Oberfläche, aufgenommen nach einer  $O_2$ -Exposition von  $10^{11}$  L bei verschiedenen Präparationstemperaturen. Bei niedrigem  $T_P = 375\text{ K}$  entspricht das UP-Spektrum dem einer mit etwas mehr als 1 *MLE* belegten Oberfläche. Mit zunehmender Präparationstemperatur ändern sich die Valenzbandspektren analog der Abb. 5.5 ( $T_P = 475\text{ K}$ ; variable Exposition), bis schließlich bei  $T_P = 575\text{ K}$  ein Spektrum entsprechend einem Sauerstoffgehalt von mehr als 3 *MLE* zu beobachten ist.

An dieser Stelle ist zu diskutieren, inwieweit die beobachteten Merkmale in den TD-Spektren tatsächlich *verschiedene* Zustände von inkorporiertem Sauerstoff im oberflächennahen Bereich darstellen. Normalerweise kann über eine kinetische Gleichung eine Beziehung zwischen dem Maximum eines Desorptionspeaks und der Bindungsenergie eines an der Desorption beteiligten Adsorbatteilchens gefunden werden (z. B. [100], [68], [37]). Im Falle einer



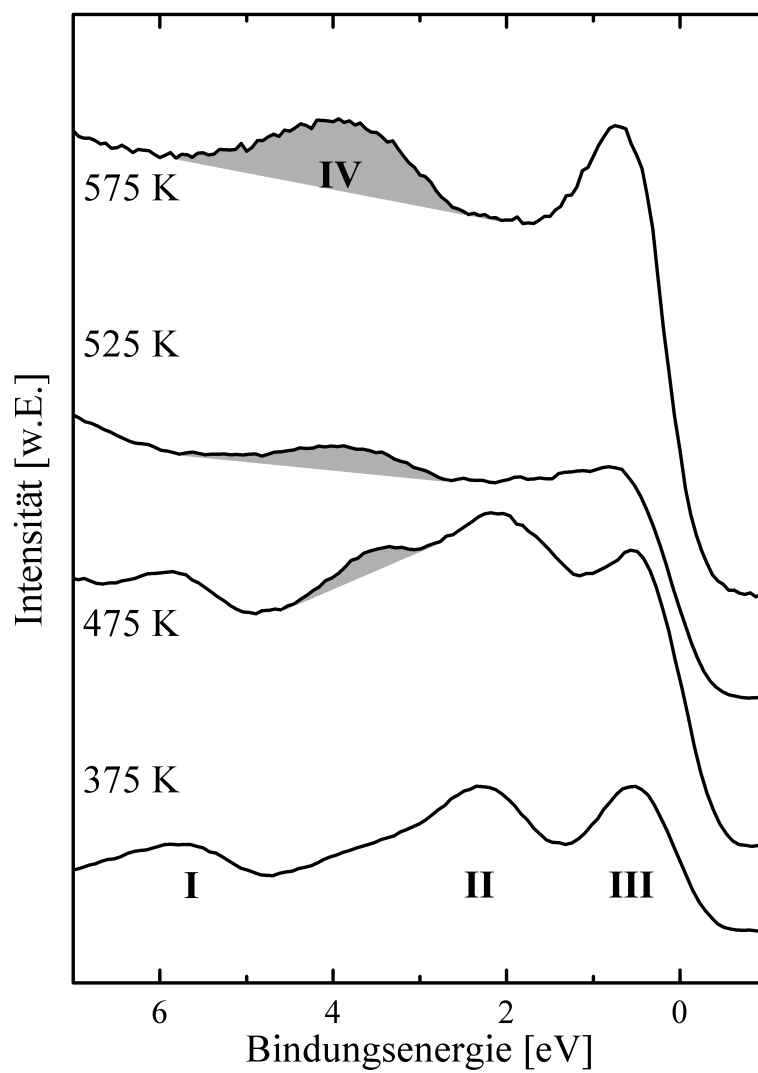


Abbildung 5.10: UP-Spektren im LT-Bereich nach Exposition von  $10^{11} \text{ L O}_2$  bei verschiedenen Präparationstemperaturen ( $375 \text{ K} < T_P < 575 \text{ K}$ ; graue Schattierung: Fläche von Emissionslinie IV).

assoziativen Desorption liegt eine Desorption zweiter Ordnung vor, da sich die auf der Probenoberfläche umherwandernden Atome erst treffen und einen molekularen Zustand eingehen müssen, bevor sie die Oberfläche verlassen können. Unter Berücksichtigung der repulsiven Wechselwirkung innerhalb der Lage, sind daher die entsprechenden TD-Spektren einer Adsorbatlage bis zu einer Bedeckung von 1 *MLE* erklärbar [122]. Für einen Desorptionspeak von Sauerstoff aus dem oberflächennahen Bereich ist die Situation jedoch weitaus komplexer. Die Desorptionsmaxima  $\alpha$  und  $\beta$  müssen mit Sauerstoff aus dem oberflächennahen Bereich zusammenhängen, da die Menge des desorbierenden Sauerstoffs deutlich größer ist als 1 *MLE*. Peak  $\alpha$  scheint sich auf den ersten Blick für größere Expositionen direkt aus dem Chemisorptionspeak zu entwickeln. Dennoch wird eine zusätzliche Menge von etwa 0.5 *MLE* Sauerstoff bei der für die Sättigung der Chemisorptionslage charakteristischen Temperatur desorbiert. Ein zu einem solchen Verhalten führender, plausibler Desorptionsmechanismus beinhaltet direkt unter der Oberfläche befindliche Sauerstoffatome. Das Vorhandensein dieser Art von "Subsurface"-Sauerstoff wurde bereits durch die Entwicklung von  $\Delta\phi$  in Abhängigkeit von der Exposition belegt. Der aufgenommene Sauerstoff bildet ein Reservoir, vermutlich in günstigen Bindungsplätzen auf der zweiten Rutheniumlage, aus dem die während der Desorption frei werdenden Plätze der Chemisorptionslage solange aufgefüllt werden können, bis das Reservoir erschöpft ist. Die entsprechenden Bindungsplätze des Reservoirs unterhalb der obersten Rutheniumlage müssen bei der Präparation energetisch bevorzugt besetzt werden, solange alle Adsorptionsplätze der Chemisorptionslage besetzt sind [123], [135]. In der Tat konnten kürzlich mittels der Streuung von  $H^+$ -Ionen mittlerer Energie (100 keV) Hinweise auf solche "Subsurface"-Phasen in Ru(0001) für einen Sauerstoffgehalt der Probe von etwa 1.6 *MLE* gefunden werden [99].

Desweiteren kann der vorgeschlagene Mechanismus die für die Bildung von "Subsurface"-Sauerstoff benötigte Exposition unter hohem Druck erklären. Die Chemisorptionslage stellt eine sehr hohe Aktivierungsbarriere für den Inkorporationsprozeß dar, wobei die Dissoziation von  $O_2$  höchstwahrscheinlich der limitierende Faktor ist. Für diesen Mechanismus muß zunächst ein *molekularer* Precursor-Zustand auf der Chemisorptionslage angenommen werden, wobei eine Haftung der  $O_2$ -Moleküle an Defekten nicht auszuschließen ist. Dies erklärt die beobachtete Abhängigkeit von der Substrattemperatur, insbesondere die umgekehrte Kopplung von Substrattemperatur und Exposition zum Erreichen der gleichen Sauerstoffmenge, wie in Abb. 5.9 und 5.10 dargestellt. Die mittlere Verweildauer der Sauerstoffmoleküle auf der Oberfläche muß lang genug sein um ihre Dissoziation zu aktivieren. Das Konzept gilt ebenfalls für die Bildung von Sauerstoffzuständen, deren Desorption zu Peak  $\beta$  führt. Das direkte Aufeinanderfolgen der beiden Peaks deutet

stark darauf hin, daß die zugehörigen Desorptionsmechanismen in enger Verbindung zueinander stehen. Wie sich bereits andeutete, spielt bei der Desorption von  $\beta$  offenbar die Rauigkeit der Oberfläche eine große Rolle. Dieser Zusammenhang wird im folgenden Kapitel eingehend untersucht.

# Kapitel 6

## Die Rolle von Oberflächendefekten bei der Sauerstoffaufnahme

In Kap. 5.1 zeigte sich, daß die Intensität des Desorptionsmaximums  $\beta$  durch die Oberflächentopographie beeinflußt wird. Bei durch Sputtern vorpräparierten Oberflächen konnte in den entsprechenden TD-Spektren eine sehr viel größere Sauerstoffmenge über  $\beta$  desorbieren. Dieser Zusammenhang soll im folgenden systematisch untersucht werden.

### 6.1 Charakterisierung der Rauigkeit

Um die Rauigkeit der Probenoberflächen nach dem Sputtern charakterisieren zu können, wurden zunächst die Auswirkungen des Sputterprozesses auf eine nach [80] präparierte, saubere Oberfläche mittels der thermischen Streuung von He-Atomen (TEAS) untersucht [14]. Auf der Probenoberfläche adsorbierende Atome und Oberflächendefekte können die Intensität eines in spekularer Richtung von der Probe gestreuten Heliumstrahls erheblich reduzieren (z.B. [81], [10]). Entsprechend kann die Oberflächenrauigkeit einer Probe durch die vergleichende Messung der Intensität eines an einer gesputterten ( $I_{\text{rauh}}$ ) und einer glatten ( $I_{\text{glatt}}$ ) Oberfläche gestreuten Heliumstrahls bestimmt werden. Die sogenannte mittlere Oberflächenrauigkeit  $\rho$  ist dann 
$$\rho = \frac{I_{\text{glatt}} - I_{\text{rauh}}}{I_{\text{glatt}}}.$$

Abb. 6.1 zeigt die Entwicklung der mittleren Oberflächenrauigkeit  $\rho(t)$  einer Ru(0001)-Oberfläche als Funktion der Sputterzeit  $t$  nach sanftem  $\text{Ar}^+$ -Sputtern.  $\rho(t)$  steigt mit der Sputterdauer an, läuft aber bereits bei einer für 75 s gesputterten Oberfläche gegen einen Sättigungswert von etwa 0.4. Die-

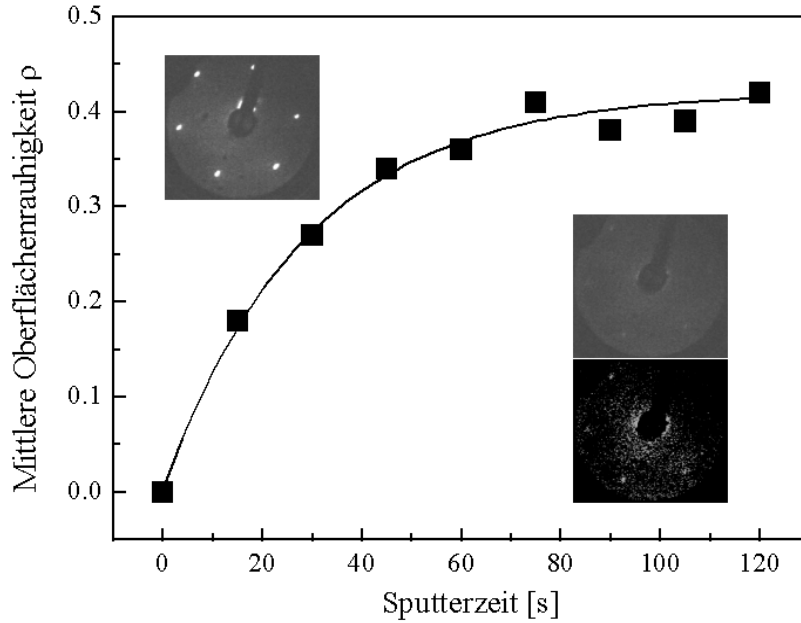


Abbildung 6.1: Entwicklung der mittleren Rauigkeit mit der Sputterzeit  $t$ ; Inset: LEED, gemessen mit  $E_{kin} = 90 \text{ eV}$ , der glatten (oben links,  $\rho = 0$ ) bzw. rauhen Oberfläche (unten rechts,  $\rho = 0.4$ ); das LEED-Bild der rauhen Oberfläche ist außerdem kontrastüberhöht dargestellt (ganz unten rechts); Sputterparameter:  $E_{kin} = 500 \text{ eV}$ ,  $I_T = 1.5 \mu\text{A}$ . Die Verbindungslinie dient der Orientierung.

ser Wert stellte unter den gegebenen Bedingungen die höchste erreichbare Rauigkeit der Ru(0001)-Oberfläche dar. Das für das Erreichen der Sättigung nötige Zeitintervall wird für höhere Sputterenergien kleiner. Die aus den Streuintensitäten abgeleitete mittlere Sättigungsrauigkeit ändert sich auch für Sputterenergien von  $2 \text{ kV}$  nur wenig ( $\rho \approx 0.44$ ). Dieser Wert zeigt an, daß das angewandte Sputterverfahren nicht zu einer totalen Umordnung der Oberflächen- und darunterliegender Atomlagen führt, sondern daß im wesentlichen die oberste und nur zu einem geringen Teil die zweite Rutheniumlage zerstäubt wird [14]. Die Änderungen in der Intensität der LEED-Reflexe bestätigen das (Insets in Abb. 6.1). Die anfänglich intensiven Beugungsreflexe (oben links) werden mit zunehmender Sputterdauer schwächer, wobei sich ihre Intensitäten analog der Sättigungskurve nach etwa  $60 \text{ s}$  nicht mehr ändern. Selbst für eine Rauigkeit von  $\rho = 0.4$  sind die Beugungsreflexe der Ru(0001)-Oberfläche noch schwach zu erkennen (unten rechts).

Dieses Ergebnis wird sowohl durch Simulationsrechnungen als auch durch

Experimente mit der **Sekundärionen-Massenspektrometrie** (SIMS) unterstützt [34], [33]. Aus der Literatur ist bekannt, daß die anfängliche Wahrscheinlichkeit für auf die Ru(0001)-Oberfläche treffende  $Ar^+$ -Ionen mit einer Energie von 1  $keV$  ein Sekundäratom auszulösen etwa gleich eins ist [34], [144]. Die mittlere Sputterwahrscheinlichkeit einer jungfräulichen Oberfläche wird jedoch durch während des Sputterns gebildete Defekte beträchtlich reduziert [34]. Dies bedeutet eine sukzessive Minderung der Sputterwahrscheinlichkeit eines Rutheniumatoms mit zunehmender Sputterdauer. Bei einer Ionendosis von  $1.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , entsprechend den vorliegenden Bedingungen, führt dies zu einem Gleichgewichtswert der Sputterwahrscheinlichkeit von etwa 0.5 [34]. Unter Berücksichtigung dieser Verringerung der Sputterwahrscheinlichkeit kann damit der Gesamtanteil der zur Sättigung der mittleren Rauigkeit beitragenden, zerstäubten Rutheniumatome zu etwa 0.8 *MLE* geschätzt werden. Für kinetische Energien von weniger als 1  $keV$  konnte außerdem gezeigt werden, daß sich die mittlere Schichtdicke der zerstörten Regionen hauptsächlich über die ersten beiden Rutheniumlagen erstreckt [33]. Der Anteil der zur Rauigkeit beitragenden Defekte ist dabei in der obersten Lage etwa sechsmal höher als in der zweiten Lage. Überträgt man diese Ergebnisse auf die hier verwendeten Sputterbedingungen, dann verbleiben in der ersten Lage immer noch etwa 0.3 *MLE* und in der zweiten sogar 0.9 *MLE* unzerstörter Fläche. Des weiteren legen aus SIMS-Messungen abgeschätzte Wirkungsquerschnitte für das Sputtern von Rutheniumatomen nahe, daß nur etwa vier benachbarte Rutheniumatome an einem erfolgreichen Zerstäubungsprozess beteiligt sind [34]. Entsprechend haben die entstandenen Defekte eher den Charakter von monoatomaren Rutheniumfehlstellen. Im folgenden soll dieses Bild als Basis für eine weitere Analyse dienen. Eine detailliertere Untersuchung der Oberflächentopographie und der Defektmorphologie muß der Anwendung der Rastertunnelmikroskopie (**Scanning Tunneling Microscopy**) vorbehalten bleiben. Erste Untersuchungen zur Adsorption von Sauerstoff unter hohem Druck auf der Ru(0001)-Oberfläche mit Hilfe eines speziellen Hochdruck-STMs deuten zwar die Aufnahme von Sauerstoff in den oberflächennahen Bereich an, es konnten aber noch keine kleineren Strukturen als Stufenkanten unter den gegebenen Präparationsbedingungen aufgelöst werden [54].

Die erzeugte Defektdichte weist eine starke Abhängigkeit von der Proben temperatur auf. Abb. 6.2 zeigt die He-Streuintensitäten von Oberflächen verschiedener mittlerer Rauigkeiten in Abhängigkeit von der Proben temperatur bei einer Heizrate 4  $K/s$ . Die vor allem bei niedrigen Temperaturen sehr geringe Streuintensität in einigen der gezeigten Spektren wurde durch Sputtern einer sauberen, glatten Oberfläche mit verschiedenen  $Ar^+$ -Dosen bei gleicher Sputterenergie erzielt. Eine glatte Oberfläche (oberste Kurve,

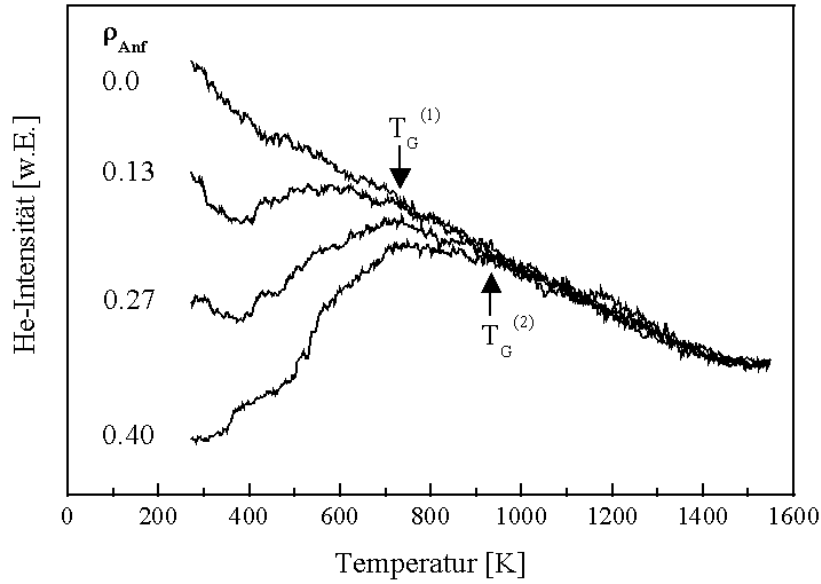


Abbildung 6.2: He-Streuintensität in Abhängigkeit von der Proben­temperatur für verschiedene mittlere Oberflächenrau­higkeiten  $\rho$ ; Sputterparameter:  $E_{kin} = 500 \text{ eV}$ ,  $I_T = 1.5 \mu\text{A}$ .

$\rho_{Anf} = 0$ ) zeigt nur die allmähliche Abnahme des He-Flusses mit zunehmender Proben­temperatur ohne ausgeprägte Minima. Diese Intensitätsabnahme wird durch mit zunehmender Temperatur stärker schwingende Gitterphononen hervorgerufen, wie durch den Debye-Waller-Faktor beschrieben. Näheres dazu findet sich z.B. bei [4].

Die Streuintensitäten der gesputterten Oberflächen zeigen ein wesentlich komplexeres thermisches Verhalten als die der glatten, das offensichtlich stark von der jeweiligen Ionendosis abhängt. Für eine nur kurz gesputterte Oberfläche ( $\rho_{Anf} = 0.13$ ) führt das anschließende Heizen zunächst zu einem deutlichen Abfall des He-Flusses. Bei etwa  $400 \text{ K}$  wird ein Intensitätsminimum erreicht, was einem beträchtlichen Anstieg der effektiven Rau­higkeit zugeordnet werden kann. Einzelne Rutheniumatome können von Defektplätzen oder aufgerauhten Stufenkanten auf flache Terrassen wandern. Solche Atome wirken für einfallende Heliumatome viel stärker als Streuzentren als die in eine vollständige Rutheniumlage eingebetteten Atome. Für höhere Proben­temperaturen steigt der He-Fluß wieder an, was auf ein Ausheilen der Defekte und eine Glättung der Stufenkanten schließen läßt. Diese allmähliche Erneuerung der Oberfläche kann durch eine thermisch aktivierte Migration von Rutheniumatomen auf den Terrassen erklärt werden, was zu einer Rekombination

von Rutheniumadatomen und Fehlstellen führt [79]. Dieser Prozeß ist bei Temperaturen von etwa 700 K ( $T_G^{(1)}$  in Abb. 6.2) weitgehend abgeschlossen.

Für Oberflächen mit einer mittleren Rauigkeit von mehr als 0.2 durchläuft die Heliumintensität mit zunehmender Temperatur zwei signifikante Stadien. Die erste Phase zeigt einen ähnlichen Verlauf wie für Oberflächen geringer mittlerer Rauigkeit. Sie ist ebenfalls bei  $T_G^{(1)} = 700$  K vollendet. Im Falle der rauheren Oberflächen ist der Anstieg des zugehörigen He-Flusses wegen der größeren Anfangsrauigkeit erwartungsgemäß sehr viel stärker. Die darauffolgende zweite Phase, in der sich die Steigung der Heliumintensität deutlich ändert, erstreckt sich bis zu Temperaturen von  $T_G^{(2)} = 950$  K. Ob schon die Intensität des He-Flusses in diesem Bereich nicht mehr so stark wächst wie in der ersten Phase, wird die charakteristische maximale Intensität einer glatten Oberfläche zunächst nicht erreicht. Nach dem oben beschriebenen Modell ist für Rauigkeiten zwischen 0.18 und 0.4 auch eine deutliche Erhöhung der Defektdichte in der zweiten Rutheniumlage zu erwarten [34]. Danach kann die zweite Phase der bei der He-Intensität beobachteten Änderungen der Glättung und dem Ausheilen von Defekten der zweiten Lage zugeordnet werden. Bei Temperaturen von etwa 950 K ist das Ausheilen der Oberfläche nahezu abgeschlossen, was unmittelbar am Erreichen der maximalen Intensität entsprechend der glatten Oberfläche abzulesen ist.

Die hier vorgestellte Analyse der TEAS-Daten läßt, zusammen mit den aus SIMS-Messungen ([34], [33]) abgeleiteten Beobachtungen, auf eine Oberflächentopographie schließen, bei der vornehmlich monoatomare Defektstrukturen über die beiden obersten Rutheniumlagen verteilt sind. Dies läßt sich unter den gegebenen Bedingungen als eine eher sanfte Art der Defekterzeugung interpretieren. Das Tempern solcher defektreichen Oberflächen führt zum nahezu vollständigen Ausheilen der Oberflächenrauigkeit bei Temperaturen bis zu 950 K.

## 6.2 Auswirkungen der Rauigkeit auf die TDS: $\beta$ -Peak

Im folgenden sollen die Auswirkungen einer erhöhten Defektdichte auf die Bildung der nichtoxidischen Sauerstoffphasen genauer untersucht werden. Abb. 6.3 zeigt zwei Serien von  $O_2$ -TD-Spektren einer glatten (links) und einer defektreichen (rechts) Ru(0001)-Oberfläche [14]. Die defektreiche Oberfläche hatte eine anfängliche mittlere Rauigkeit von 0.4. Beide Oberflächen wurden jeweils gleichen Sauerstoffexpositionen bei einer Temperatur von 460 K ausgesetzt. In beiden Spektrenserien sind die bereits bekannten drei Desorpti-



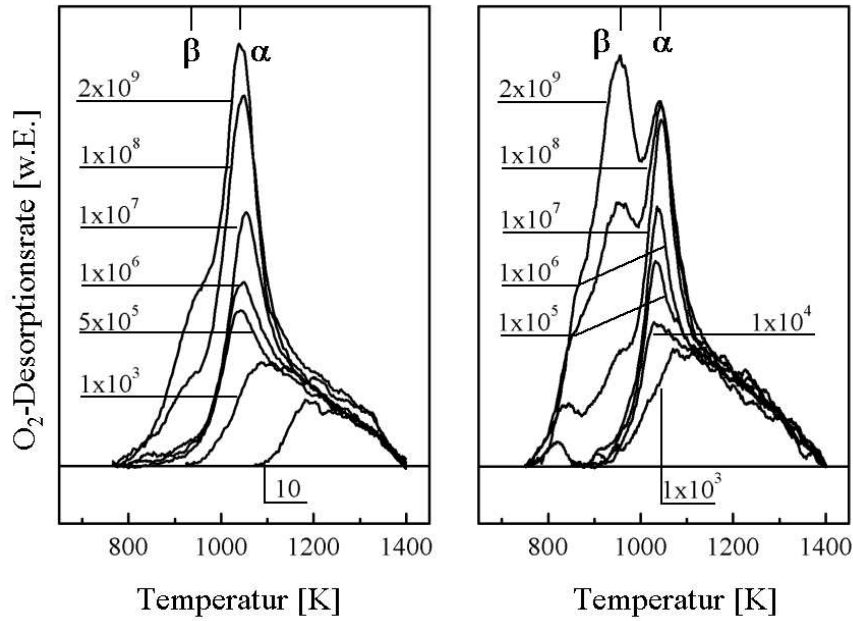


Abbildung 6.3: TDS einer rauhen und einer glatten Oberfläche bei  $T_P = 460\text{ K}$  und Expositionen zwischen  $10^3$  und  $2 \cdot 10^9\text{ L}$ .

onsmaxima gut zu unterscheiden. Für Sauerstoffexpositionen von weniger als  $10^5\text{ L}$  zeigen die entsprechenden TD-Spektren wieder den für chemisorbierten Oberflächensauerstoff charakteristischen breiten Desorptionspeak. In beiden Serien ist bei Expositionen von mehr als  $10^5\text{ L}$  der Desorptionspeak  $\alpha$  bei etwa  $1040\text{ K}$  zu beobachten, wobei die zum Ausbilden eines vergleichbaren Desorptionspeaks benötigte Sauerstoffexposition an der glatten Oberfläche mit  $10^7\text{ L}$  etwa eine Größenordnung über der der defektreichen Oberfläche liegt. Der dritte Desorptionspeak,  $\beta$ , findet sich bei einer Temperatur von etwa  $960\text{ K}$ . Auf der glatten Oberfläche ist dieses Maximum erst für Expositionen von mehr als  $10^8\text{ L}$  nachweisbar, wohingegen auf der defektreichen Oberfläche bereits nach der Sauerstoffexposition von  $10^7\text{ L}$  Sauerstoff ein deutlicher Desorptionsbeitrag erkennbar ist. Während  $\beta$  an der glatten Oberfläche auch bei Expositionen von  $10^9\text{ L}$  nur als schwache Schulter wahrnehmbar ist, ist  $\beta$  bei der defektreichen Oberfläche bereits bei  $10^8\text{ L}$  gut ausgeprägt und deutlich von den benachbarten Desorptionsmaxima zu unterscheiden. Die Intensität nimmt dabei mit zunehmender Exposition kontinuierlich zu. Im Gegensatz dazu verlangsamt sich das Wachstum von Peak  $\alpha$  bei Expositionen von mehr als  $10^9\text{ L}$  beträchtlich. Der Zusammenhang zwischen Defekten und der Desorption über  $\beta$  wirkt sich also bereits bei

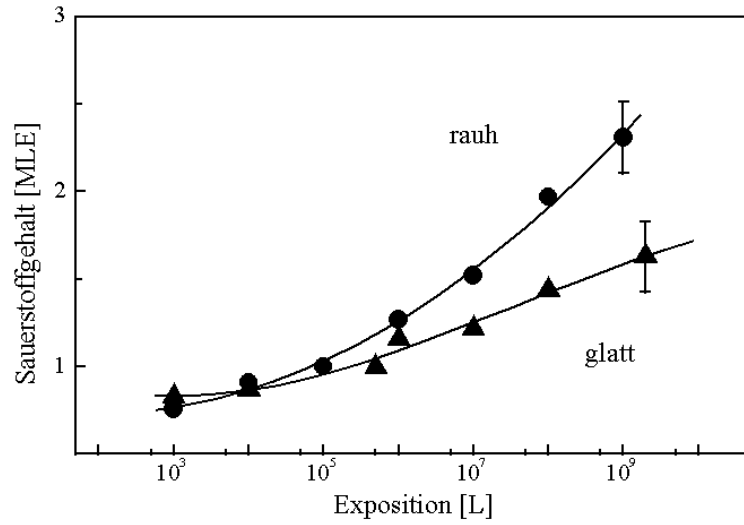


Abbildung 6.4: Gesamte aufgenommene Sauerstoffmenge für eine raue und eine glatte Oberfläche in Abhängigkeit von der Exposition.

geringeren Expositionen als  $10^{11}$  L aus.

Abb. 6.4 zeigt die aus den TD-Spektren in Abb. 6.3 ermittelten Sauerstoffaufnahmekurven der glatten und der defektreichen Oberfläche. Für Sauerstoffexpositionen von weniger als  $10^5$  L, bei denen während der Präparation nur die Chemisorptionslage aufgefüllt wird, sind beide Kurven im Rahmen der Fehlergrenzen nicht zu unterscheiden. Dies ändert sich mit der Aufnahme von Sauerstoff in die Oberfläche bei Expositionen von mehr als  $10^5$  L, wobei die Oberflächendefekte bereits hier eine entscheidende Rolle spielen. Die in die defektreiche Oberfläche aufgenommene Sauerstoffmenge ist bei gleicher Präparation wesentlich größer als die einer glatten Oberfläche. Nach der Exposition von  $10^9$  L beträgt die Differenz zwischen den in die glatte und in die defektreiche Oberfläche aufgenommenen Sauerstoffmengen bereits 0.7 MLE.

In den in Abb. 6.3 vorgestellten Experimenten ist die Rolle der Oberflächendefekte erst nach der Vervollständigung der Chemisorptionslage meßbar. Für die große Ähnlichkeit der Desorptionsspektren im Bereich der Präparation der Chemisorptionslage an beiden Oberflächen bieten sich zwei Erklärungen an. Zum einen sind die Oberflächendefekte bei den hohen Desorptionstemperaturen des Sauerstoffs bereits zum größten Teil ausgeheilt ( $T_G^{(2)} = 950$  K, Abb. 6.2). Die anfängliche Defektdichte der rauhen Oberfläche hat kaum noch Einfluß auf die Desorption zumindest des chemisorbierten Sauerstoffs. Zum anderen impliziert dieses Ergebnis, daß die

anfängliche Haftwahrscheinlichkeit der auf die Oberfläche auftreffenden Sauerstoffmoleküle bei einer dissoziativen Adsorption im Rahmen des Meßfehlers nicht durch die Anwesenheit von Oberflächendefekten beeinflusst wird. Verschiedene Arbeiten zur Bestimmung des Haftkoeffizienten von Sauerstoff auf der Ru(0001)-Oberfläche geben die Wahrscheinlichkeit für dissoziative Adsorption bei Raumtemperatur sowohl für eine glatte als auch eine raue Oberfläche mit  $0.4 \pm 0.06$  an [25], [17], [141]. Desweiteren konnte in anderen Untersuchungen gezeigt werden, daß Störungen der Ru(0001)-Oberfläche, z.B. Stufenkanten, bei Bedeckungen bis zu  $0.5 \text{ MLE}$  keinen Einfluß auf das Adsorptionsverhalten von Sauerstoff haben [119], [120]. Ein ähnliches Verhalten konnte für die dissoziative Chemisorption von Sauerstoff auf Cu(100) beobachtet werden [56]. Sowohl für eine glatte als auch für eine gesputterte Cu(100)-Oberfläche wurde der gleiche Haftkoeffizient für eine dissoziative Adsorption von Sauerstoff festgestellt. Erst durch Adsorption von Silber oder Schwefel verringerte sich der Wert des Haftkoeffizienten wegen einer sterischen Blockierung der aktiven Plätze. Im vorliegenden Fall ist demnach der dissoziative Haftkoeffizient bei höheren Expositionen *nicht* der entscheidende Faktor für die beobachteten Unterschiede in den Sauerstoffaufnahmekurven.

Ein weiterer Beleg dafür, daß der dissoziative Haftkoeffizient bei hohen Expositionen nicht der entscheidende Faktor ist, wohl aber die Rauigkeit der Probenoberfläche, findet sich in UP-Valenzbandspektren einer glatten und einer defektreichen Oberfläche nach der Exposition großer Mengen Sauerstoff. Die Spektren der sauberen Oberflächen weisen keine signifikanten Unterscheidungsmerkmale auf und zeigen die drei intensiven Emissionslinien bei Bindungsenergien von 0.4, 2.4, und etwa 5 eV. Auch im Bereich der Adsorption von Sauerstoff, bei Expositionen bis zu  $10^5 \text{ L}$ , weisen die UP-Spektren der rauhen und der glatten Oberfläche die gleichen Verschiebungen der Emissionslinien auf. Etwaige durch das sanfte Sputtern induzierte Störungen der Bandstruktur sind vernachlässigbar klein. Wie bereits aus den TD-Daten geschlossen, wird die Adsorption des Sauerstoffs offenbar durch eine erhöhte Defektdichte weit weniger stark beeinflusst als die Aufnahme in die Oberfläche.

Ein Unterschied in der Entwicklung der elektronischen Zustände im Valenzbandbereich ist erst bei hohen Expositionen zu beobachten. In Abb. 6.5 sind zwei repräsentative Expositionen ausgewählt [14]. Mit der ersten Exposition erreicht das Chemisorptionsmaximum seine Sättigung, und Peak  $\alpha$  wird in den TDS-Messungen der glatten Oberfläche sichtbar ( $10^8 \text{ L}$  bei 475 K; unten). Zur Erinnerung sei hier noch einmal festgehalten, daß die Verschiebungen der Emissionslinien I, II und III bei  $10^8 \text{ L}$  maximal werden und der zusätzlichen Sauerstoffaufnahme von etwa  $0.5 \text{ MLE}$  in den oberflächennahen Bereich zuzuordnen sind [15]. An der rauhen Oberfläche liegt die

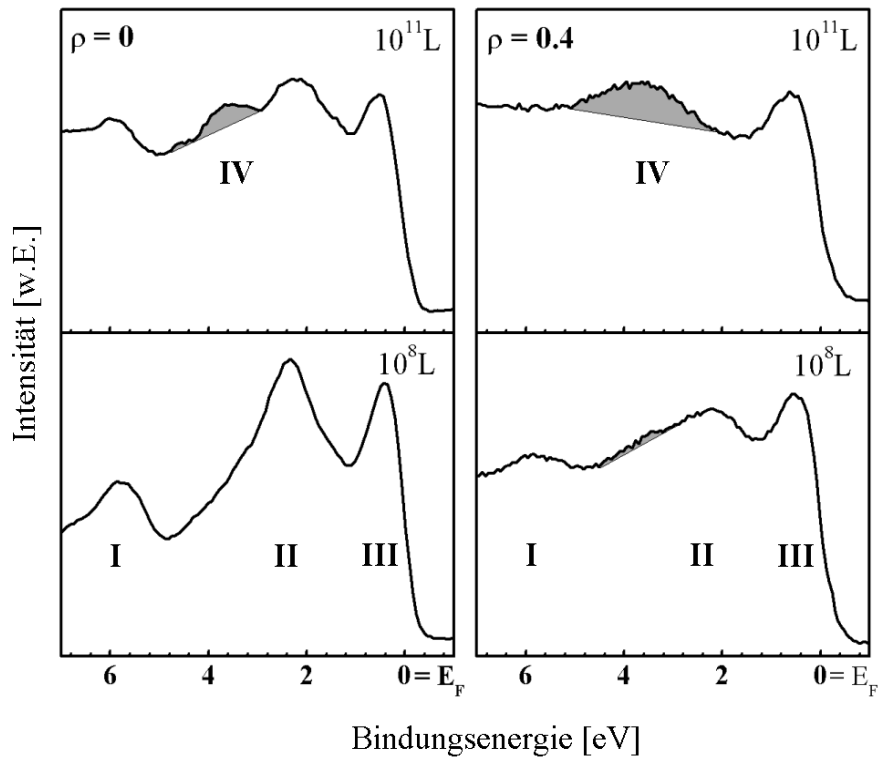


Abbildung 6.5: UP-Spektren einer glatten (links) und einer rauhen Oberfläche (rechts,  $\rho = 0.4$ ) nach Expositionen von  $10^8 L$  (unten) und  $10^{11} L$  (oben);  $T_P = 475 K$ ; graue Schattierung: Fläche von Emissionslinie IV.

dafür maximal benötigte Exposition mit  $10^6 L$  um etwa 2 Größenordnungen darunter. Das UP-Spektrum der defektreichen Oberfläche bei  $10^8 L$  (unten rechts) weist bereits alle Merkmale einer hohen Sauerstoffaufnahme auf. Es werden, neben der Linie III nahe der Fermienergie, die deutlich verschobenen Linien II bei  $2.2 eV$  und I bei  $5.7 eV$  beobachtet. Die Emissionslinie IV bei  $3.6 eV$  ist, im Gegensatz zur glatten Oberfläche, bereits deutlich ausgeprägt. Dies spiegelt die erhöhte Menge des defektvermittelten Sauerstoffs wieder. Das UP-Spektrum der zu  $10^{11} L$  exponierten glatten Oberfläche (oben links) entspricht einer Aufnahme von  $2.7 \pm 0.2 MLE$ , einhergehend mit einem bereits ausgeprägten Desorptionsmaximum  $\beta$  im TD- und einer gut sichtbaren Emissionslinie IV im UP-Spektrum. Für Expositionen von  $10^{11} L$  enthält die rauhe Oberfläche eine sehr viel größere Menge Sauerstoff ( $C_{gesamt} \approx 4 MLE$ ). Im zugehörigen UP-Spektrum dominiert, neben der Linie nahe  $E_F$ , die stark verbreiterte Emissionslinie IV bei  $3.6 eV$  (oben rechts). Ein vergleichbares Spektrum erhält man für glatte Oberflächen erst bei Expositionen von etwa  $10^{12} L$ . Dieses Ergebnis untermauert die Zuordnung der Emissionslinie IV zu einer mit der Einbringung von Sauerstoffatomen über Oberflächendefekte verknüpften Sauerstoffspezies. Auch an rauhen Oberfläche konnten keinerlei charakteristische Merkmale einer  $RuO_2$ -Volumenoxidbildung beobachtet werden [14].

Ein Einfluß der Defekte auf die Adsorption des Sauerstoffs wird deutlich bei Betrachtung der aus den UP-Spektren entnommenen Austrittsärtsänderungen  $\Delta\phi$ . Abb. 6.6 stellt die  $\Delta\phi$  einer defektreichen bei  $T_P = 475 K$  präparierten Oberfläche in Abhängigkeit vom Gesamtsauerstoffgehalt denen der glatten aus Abb. 5.6 gegenüber. Bemerkenswert ist der gleiche Wert der Austrittsarbeit von etwa  $5.4 eV$  sowohl bei der glatten als auch der rauhen, sauberen Oberfläche, auf den alle Änderungen bezogen sind. Bei Änderung der Oberflächentopographie wäre eher eine erniedrigte Austrittsarbeit zu erwarten [118], [6], [134]. Ein Unterschied macht sich jedoch erst mit der einsetzenden Sauerstoffadsorption bemerkbar. Mit der Zunahme der Bedeckung nimmt auch  $\Delta\phi$  an beiden Oberflächen bis zu einem maximalen Wert zu. Dies entspricht der Vervollständigung einer chemisorbierten Sauerstoffmonolage und damit einem erhöhten Dipolmoment zwischen den adsorbierten Atomen und der obersten Rutheniumlage. Mit der Sättigung der Chemisorptionslage erreicht das Dipolmoment seine größte Stärke [104], [124] und somit auch die Austrittsarbeit ihren höchsten Wert. Die Stärke des sich ausbildenden Dipolmoments ist jedoch an der rauhen Oberfläche kleiner, kenntlich an einer um etwa  $0.2 eV$  niedrigeren Austrittsarbeit. Offenbar wird die Austrittsarbeit bei der Adsorption von Sauerstoff durch die Anwesenheit von Defekten verringert. Mit der weiteren Sauerstoffaufnahme fällt die Austrittsarbeit an beiden Oberflächen leicht ab. Dabei unterscheiden sich die Werte

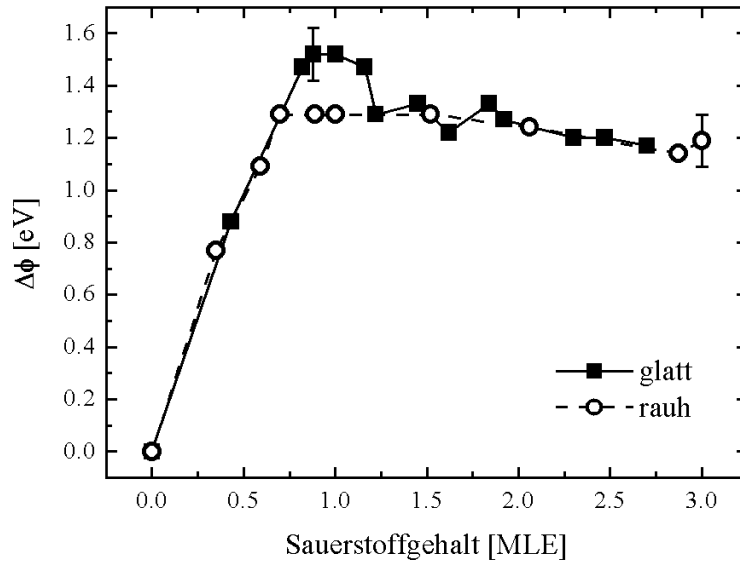


Abbildung 6.6:  $\Delta\Phi$  einer rauhen ( $\rho = 0.4$ ) und einer glatten Oberfläche in Abhängigkeit von der Gesamtsauerstoffmenge.

für beide Oberflächen praktisch nicht. Die Verringerung der Austrittsarbeit durch die Einbringung von Sauerstoff unter die erste Rutheniumlage und damit die Erniedrigung der Stärke des Dipolmoments zwischen Sauerstoffatom und der obersten Rutheniumlage durch elektronegativen "Subsurface"-Sauerstoffatome ist offenbar abhängig vom Sauerstoffgehalt. Dies deutet wiederum auf eine Änderung der Gitterstruktur der oberen Rutheniumlagen durch die eingebrachten Atome hin.

Die Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Defekt- und von der Stufenkantendichte bei der Adsorption von Sauerstoff wurde auch an anderen Metalloberflächen, z. B. Cu(111) [131] und Palladium beobachtet [62]. Analog zu den hier vorgestellten Ergebnissen konnte im zweiten Fall gezeigt werden, daß bei Adsorption von Sauerstoff die Austrittsarbeit sowohl an einer glatten als auch an einer rauhen Oberfläche auf einen maximalen Wert erhöht wird. Diese Sättigung wird an beiden Oberflächen unter den gleichen Präparationsbedingungen erreicht, wobei der Maximalwert an der rauhen Oberfläche etwas geringer ist. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß die Adsorption von Sauerstoff sowohl an einer rauhen als auch an einer glatten Ru(0001)-Oberfläche gleich verläuft. Dies unterstreicht die fehlenden Unterschiede in den TD-Spektren bis zu Bedeckungen von 1 *MLE*, respektive die gleichen dissoziativen Haftkoeffizienten an der rauhen und glatten Ru(0001)-Oberfläche bei diesen Expositionen. Die Rauigkeit nimmt demnach lediglich

Einfluß auf die Stärke der Dipollage.

Die bestimmende Rolle der Oberflächendefekte bei der oxidfreien Aufnahme großer Sauerstoffmengen zeigt sich sowohl in den direkt nach der Präparation aufgenommenen UP-Spektren als auch in den TD-Spektren ( $C_{defektreich} > C_{glatt}$ ). Sie können daher als aktive Kanäle bei der Sauerstoffaufnahme angesehen werden. Um ein Maß für den Einfluß der Oberflächendefekte bei der Sauerstoffaufnahme zu haben, wird nun die mittleren Konversionswahrscheinlichkeit bestimmt. Diese Wahrscheinlichkeit berechnet sich aus dem Verhältnis der gesamten in die Oberfläche aufgenommenen Sauerstoffmenge und der gesamten während der Exposition auf die Oberfläche auftreffenden Sauerstoffmoleküle. Für eine glatte Oberfläche reicht der Wert der Wahrscheinlichkeit bei einer Exposition von  $10^{11}$  L von  $5 \cdot 10^{-11}$  bei einer Präparationstemperatur von 350 K bis  $10^{-10}$  bei 575 K. Im gleichen Temperaturintervall weist die defektreiche Oberfläche eine etwa zweimal höhere Konversionswahrscheinlichkeit auf. Bei einer Präparationstemperatur von 575 K und einer Exposition von  $10^{11}$  L wird z. B. eine Wahrscheinlichkeit von  $2 \cdot 10^{-10}$  erreicht.

Bei der Berechnung der integralen Konversionswahrscheinlichkeit wird, wie der Name schon sagt, die gesamte aufgenommene Sauerstoffmenge berücksichtigt. Um die über die Defekte aufgenommene Sauerstoffmenge genauer bestimmen zu können, wurde nun das Verhältnis der Intensitäten der Desorptionsmaxima  $\alpha$  und  $\beta$  durch einfache Anpassung mit Gaußkurven ermittelt. Aus der Integration der Kurvenflächen der resultierenden Anpassung konnte so näherungsweise der jeweilige Desorptionsanteil beider Maxima berechnet werden. Abb. 6.7 zeigt die Entwicklung der Verhältnisse der Desorptionsanteile,  $\eta = C_\beta/C_\alpha$ , mit zunehmender Sauerstoffexposition. In der Abbildung wird ein repräsentatives Beispiel für alle im Präparationstemperaturbereich von 300 K bis 600 K durchgeführten Experimente, hier 500 K, gezeigt. Die eingefügten Verbindungslinien dienen der besseren Übersicht. Bei einer mittleren Rauigkeit von  $\rho = 0.4$  (■) nimmt das Verhältnis  $\eta$  mit der Exposition bis zu einer Dosis von  $10^7$  L zu. Hier ist ein ausgeprägtes Maximum von  $\eta \approx 10$  zu erkennen. Mit weiterer Sauerstoffexposition sinkt der Wert von  $\eta$  langsam ab, bis er ab einer kritischen Dosis  $D^* \approx 10^{10}$  L in ein Gleichgewicht von  $\eta \approx 4$  läuft. An der glatten Oberfläche (○) ist ein abweichender Verlauf zu beobachten. Hier steigt das Peakverhältnis erst ab etwa  $10^8$  L an und erreicht mit  $\eta \approx 2$  bei einer Exposition von  $D^* = 10^{10}$  L sein Maximum. Dieser Wert ändert sich mit weiterer Exposition nicht signifikant.

An dieser Stelle ist anzumerken, daß die aus den Anpassungen resultierende über  $\alpha$  desorbierende Sauerstoffmenge bei allen Präparationen und Rauigkeiten immer zwischen 0.4 und 0.8 MLE betrug. Die hier aufgezeigte Entwicklung der Peakverhältnisse beschreibt daher quantitativ das ra-

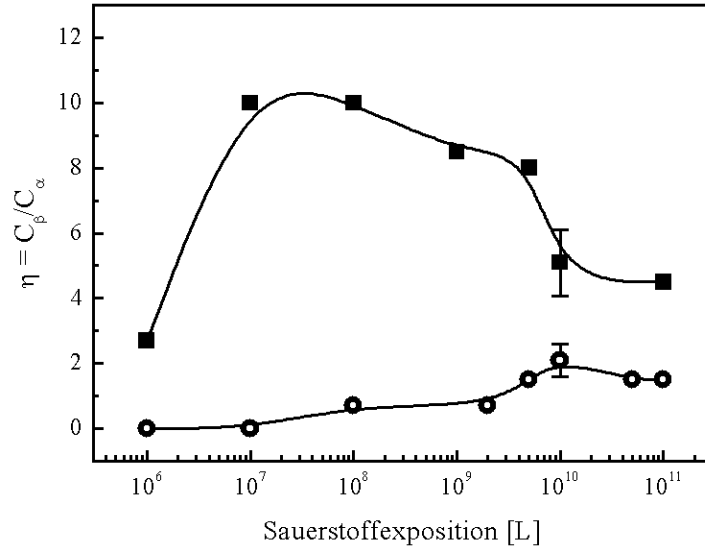


Abbildung 6.7: Verhältnis  $\eta$  der über  $\alpha$  und  $\beta$  desorbierten Sauerstoffmengen  $C_\alpha$  und  $C_\beta$ ; raue Oberfläche: ■, glatte Oberfläche: ○,  $T : P = 500 \text{ K}$ .

sche Wachstum von Desorptionspeak  $\beta$ , besonders an einer defektreichen Oberfläche. Die Größe von  $D^*$  hängt immer von der Präparationstemperatur ab.  $D^*$  wird bei kleineren Präparationstemperaturen größer. So wird z. B. an einer glatten Oberfläche ein Wert von  $10^{12} \text{ L}$  bei  $375 \text{ K}$  erreicht. Der Maximalwert  $\eta_{max}$  skaliert dabei mit der Defektdichte. Das Einstellen eines Gleichgewichtswertes des Peakverhältnisses bei einer Exposition von  $10^{10} \text{ L}$  signalisiert das Erschöpfen der Aufnahmekapazität der Defekte für weiteren Sauerstoff. Dementsprechend verringert sich die Aufnahme von Sauerstoff über die Defekte erheblich.

Um die Bedeutung der Defekte bei der Sauerstoffaufnahme hervorzuheben, wurde die Beziehung zwischen der Sauerstoffaufnahmekapazität der Defekte,  $C_\beta$ , und der mittleren Oberflächenrauigkeit  $\rho$  näher untersucht [14]. Abb. 6.8 zeigt die Abhängigkeit der Sauerstoffmenge  $C_\beta$  von  $\rho$ . Diese repräsentative Kurve wurde nach der jeweiligen Exposition von  $10^8 \text{ L}$  Sauerstoff bei einer Präparationstemperatur von  $575 \text{ K}$  und folgender Anpassung von  $\alpha$  und  $\beta$  sowie Integration der entsprechenden Gaußprofile ermittelt. Unter Vernachlässigung des Temperatureinflusses auf das Ausheilen von Defekten ist unter den vorliegenden sanften Sputterbedingungen ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen  $C_\beta(\rho)$  und der Anfangsrauigkeit  $\rho$  zu beobachten. Der Sauerstoffgehalt erhöht sich unter den hier gegebenen Präparationsbedingungen von  $1.4 \text{ MLE}$  in der glatten bis zu  $3.4 \text{ MLE}$  in der rauen Oberfläche



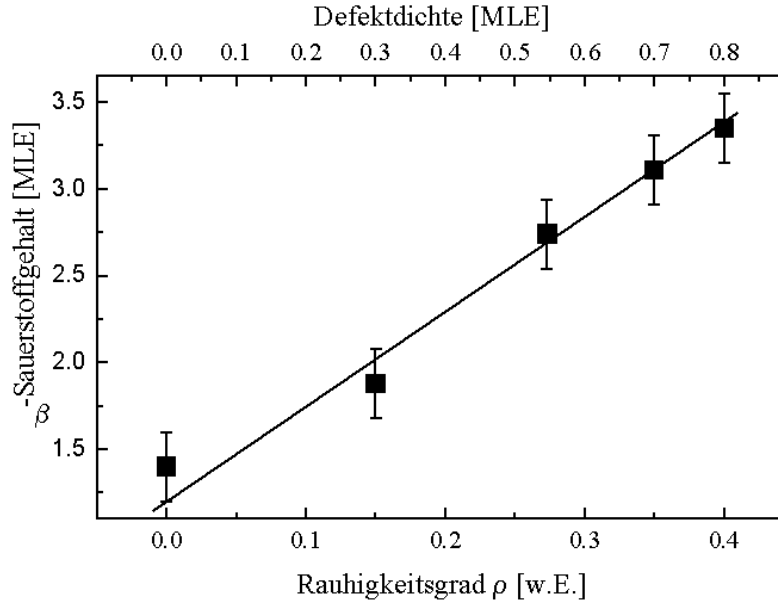


Abbildung 6.8:  $C_\beta$  in Abhängigkeit von der Defektdichte und der mittleren Rauigkeit  $\rho$ ; die Präparationstemperatur war  $T_P = 575 \text{ K}$ .

( $\rho = 0.4$ ). Dieses Experiment zeigt, daß kontrolliert erzeugte Defekte die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Sauerstoffaufnahme erhöhen. Unter Ausnutzung der in Kap. 6.1 beschriebenen Abschätzung,  $C_{Defekt} \approx 0.8 \text{ MLE}$  bei  $\rho = 0.4$  nach [33], kann nun die aufgenommene Sauerstoffmenge  $C_\beta$  direkt mit der Anzahl der Defekte in Beziehung gesetzt werden (obere Achse, Abb. 6.8). Aus dieser Beziehung erhält man wiederum eine Abschätzung der mittleren Sauerstoffaufnahmekapazität eines einzelnen Defekts,  $\chi = C_\beta / C_{Defekt}$  bei bekannter Oberflächenatomdichte des Rutheniums von  $1.58 \cdot 10^{15} / \text{cm}^2$ . In dem hier gezeigten Fall werden etwa vier Sauerstoffatome über einen einzelnen Oberflächendefekt (respektive eine Rutheniumfehlstelle) aufgenommen.

Vergleicht man die in Abb. 6.8 bei  $T_P = 575 \text{ K}$  aufgenommene Defektsauerstoffmenge bei  $\rho = 0.4$  mit der Gesamtmenge der defektreichen Oberfläche aus Abb. 6.4 ( $T_P = 460 \text{ K}$ ), so steigt der Wert von  $\chi$  offensichtlich mit zunehmender Proben temperatur. Eine quantitative Aussage erhält man bei Betrachtung von Abb. 6.9. Hier sind einige  $O_2$ -TD-Spektren aufgeführt, aufgenommen nach einer Sauerstoffexposition von jeweils  $10^{11} \text{ L}$  bei verschiedenen Präparationstemperaturen. Die mittlere Rauigkeit vor der Präparation war für alle Spektren gleich 0.4. Wie an der Intensitätszunahme der Desorptionsmaxima zu erkennen ist, erhöht sich die totale Sauerstoffaufnahme bei steigender Präparationstemperatur. Der defektvermittelte Peak  $\beta$  ist erst bei

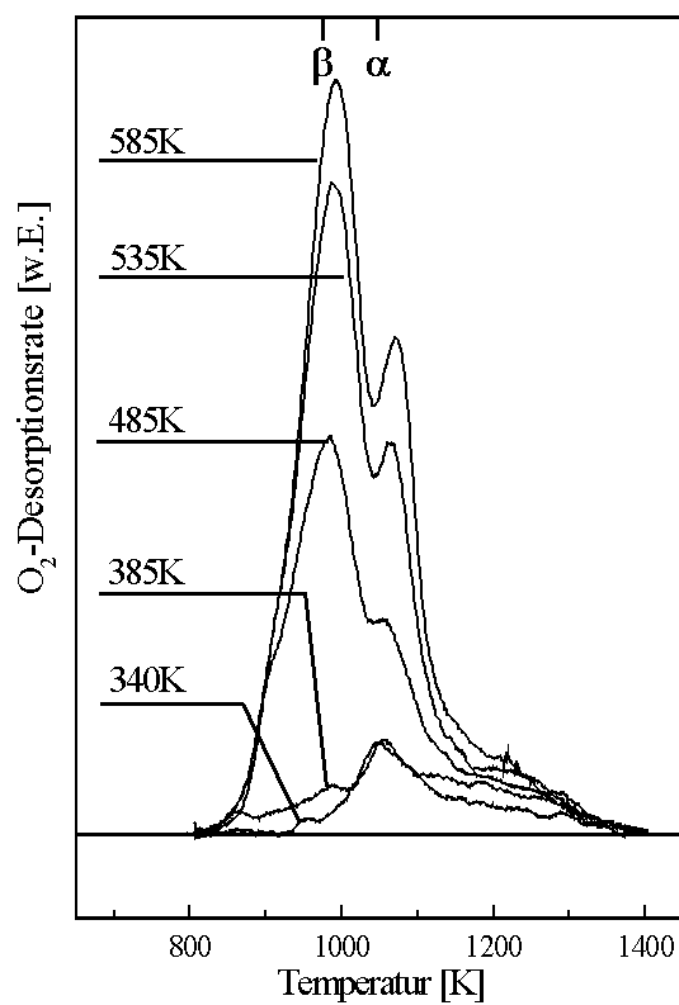


Abbildung 6.9: TD-Spektren einer rauhen Oberfläche ( $\rho = 0.4$ ) nach Exposition von  $10^{11} \text{ L O}_2$  bei verschiedenen Präparationstemperaturen zwischen 340 und 585 K.

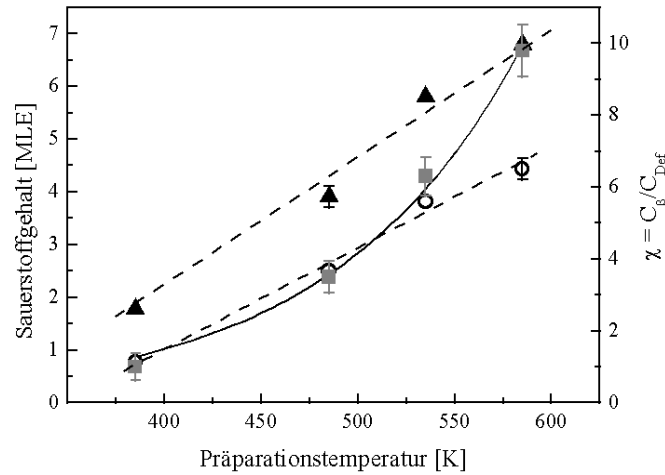


Abbildung 6.10: Entwicklung des gesamten,  $C_{total}(T)$  (▲), und des defektvermittelten Sauerstoffgehalts,  $C_\beta(T)$  (○), einer mit  $10^{11}$  L präparierten Oberfläche in Abhängigkeit von der Proben temperatur; gegenübergestellt ist die Abhängigkeit  $\chi = C_\beta / C_{Defekt}$  (■) von der Proben temperatur.

Präparationstemperaturen zwischen etwa 340 K und 450 K von den anderen Peaks deutlich zu unterscheiden. Dies stimmt mit dem für eine nicht gesputterte Oberfläche gefundenen Temperaturbereich für die einsetzende Bildung von  $\beta$  überein. Die Sequenz des Auftretens der Desorptionsmaxima erfolgt an der rauhen Oberfläche in der gleichen Reihenfolge wie bei variabler Exposition und festgehaltener Präparationstemperatur. Auch in den TD-Spektren der defektreichen Oberfläche ist demnach, wie schon an der glatten Oberfläche, eine umgekehrte Kopplung von Proben temperatur und Sauerstoffexposition zu beobachten. Zur Aufnahme der gleichen "Subsurface"-Sauerstoffmenge kann entweder  $T_P$  oder die Exposition variiert werden. Eine parallele Entwicklung ist nach gleicher Präparation in den UP-Spektren der defektreichen Oberfläche zu erkennen. Diese zeigen erwartungsgemäß eine dominante Emissionslinie IV bei 3.6 eV, deren Intensität mit zunehmender Proben temperatur wächst.

Durch Anpassung mit Gaußprofilen und anschließender Integration der Kurvenflächen erhält man aus den TD-Spektren in Abb. 6.9 die totalen und defektkorrelierten Sauerstoffmengen in Abhängigkeit von der Präparationstemperatur (Abb. 6.10). Beide Aufnahmekurven zeigen eine annähernd lineare Abhängigkeit von der Temperatur. Aus den TEAS-Daten ist zu entnehmen, daß eine defektreiche Oberfläche durch das andauernde Tempern während der Präparation bei Präparationstemperaturen zwischen 400-600 K

bereits teilweise ausgeheilt wird. Die hier beobachtete Temperaturabhängigkeit ist also tatsächlich eine komplexe Überlagerung zweier konkurrierender Prozesse: die Vernichtung von Defekten durch das Tempern einerseits und die defektvermittelte Sauerstoffaufnahme andererseits. Mit Hilfe der in Abb. 6.2 gezeigten He-Streuspektren kann hier die Abnahme der ursprünglichen Defektdichte grob geschätzt werden. Die bei 585 K verbleibende Rauigkeit entspricht etwa einer mittleren Oberflächenrauigkeit von 0.25 und somit einer Defektdichte von etwa 0.5 *MLE*. Die für diesen Fall mit Peak  $\beta$  verknüpfte Sauerstoffmenge beträgt etwa 4.5 *MLE*, d.h. circa 10 aufgenommenen Sauerstoffatomen pro aktivem Defekt. Bei einer niedrigen Präparationstemperatur von 385 K, bei der noch kein Ausheilen der Defekte feststellbar ist, beträgt die pro Defekt aufgenommene Sauerstoffmenge lediglich 1.25 Atome.

Die durchgezogene Linie in Abb. 6.10 demonstriert die Abhängigkeit der Defektkapazität  $\chi = C_\beta/C_{Defekt}$  von der Präparationstemperatur. Die Kurve zeigt ein annähernd exponentielles Verhalten, was eine Arrheniusauftragung und damit die Abschätzung einer Aktivierungsenergie für die defektvermittelte Sauerstoffaufnahme erlaubt. Aus der Auftragung wird hier ein Wert von  $E(\beta) = 0.15 \text{ eV}$  ermittelt [14]. Der Wert ist um das Dreifache kleiner als der für die Aktivierung der Volumenoxidbildung im HT-Bereich [23]. Der Vergleich der Aktivierungsenergien legt nahe, daß der defektvermittelte Sauerstoff auch bei der Hochtemperaturpräparation eine bedeutende Rolle spielen muß, zumindest als ein der Bildung von geordneten Volumenoxiden vorangehender effizienter Prozeß der Sauerstoffaufnahme. Dies deutete sich bereits durch die Aufnahme eines Vorläufer-TD-Spektrums einer glatten Oberfläche im HT-Bereich mit einem ausgeprägten Desorptionsmaximum  $\beta$  an (Abb. 5.7). Die verhältnismäßig hohe Zahl von etwa 10 aufgenommenen Sauerstoffatomen pro Defekt kann hier als die maximal erreichbare Menge bei der LT-Präparation ( $T < 600 \text{ K}$ ,  $D < 10^{11} \text{ L}$ ) angenommen werden, ohne daß bereits *RuO<sub>2</sub>(110)*-Volumenoxide gebildet werden.

### 6.3 Weitere Folgerungen zur Kinetik der Sauerstoffaufnahme

Aufgrund der umgekehrten Kopplung von Präparationstemperatur und Sauerstoffexposition wurde bereits eine gewisse Verweildauer des Sauerstoffs in Form eines *molekularen* Precursors auf der Oberfläche gefordert. Für die anschließende Sauerstoffaufnahme muß nach der Dissoziation der Moleküle außerdem ein *atomarer* Precursor-Zustand gebildet werden. Dies findet vermutlich an den Defekten als den wahrscheinlichsten freien *O<sub>2</sub>*-Adsorptionsplätzen

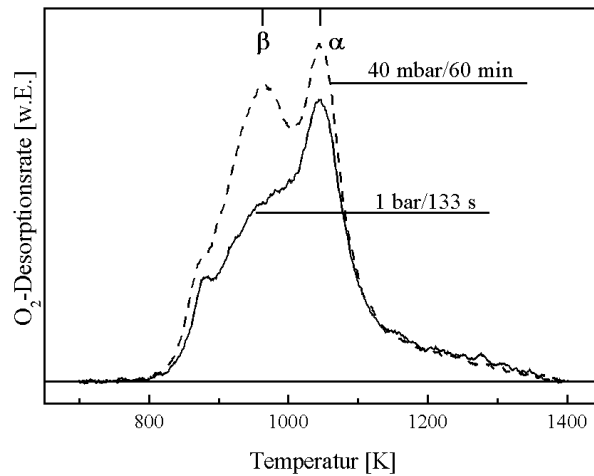


Abbildung 6.11: Entwicklung der Desorptionsmaxima einer glatten Oberfläche bei  $T_P = 475\text{ K}$  bei verschiedenem Druck und verschiedener Expositionsdauer; die Exposition beträgt in beiden Fällen  $10^{11}\text{ L}$ .

statt. Mit diesem Konzept sind die Folgeprozesse der Precursorbildung nicht mehr direkt vom Druck, d. h. von der Stoßzahl der Sauerstoffmoleküle mit der Oberfläche, abhängig. Im atomaren Precursorzustand kann Sauerstoff entweder über die gesättigte Chemisorptionslage diffundieren und mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch sie hindurchtreten und so zur Bildung von "Subsurface"-Sauerstoff beitragen oder das Precursoratom wird direkt über einen Defekt in die Oberfläche aufgenommen, was energetisch sicherlich den günstigeren Prozeß darstellt. Die Sauerstoffaufnahme über beide Kanäle ist also von der jeweiligen Diffusionsgeschwindigkeit in die Oberfläche abhängig. Wegen der geringeren Gesamtmenge an einer glatten Oberfläche muß demnach die Aufnahme von Sauerstoff über die Chemisorptionslage langsamer ablaufen als die über Defekte.

Dieser Zusammenhang wird durch die Desorptionsspektren in Abb. 6.11 genauer erläutert. Eine glatte Oberfläche wurde bei jeweils gleicher Temperatur  $T_P = 475\text{ K}$  einer Exposition von  $1 \cdot 10^{11} + / - 0.1 \cdot 10^{11}\text{ L}$  ausgesetzt. Die Probe wurde im ersten Fall für 133 s einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bar exponiert (durchgezogenes Spektrum), wohingegen im zweiten Fall für eine Stunde ein Sauerstoffpartialdruck von 40 mbar aufrecht erhalten wurde (gestricheltes Spektrum). Im Vergleich zur kurz exponierten Oberfläche mit einem nominellen Gehalt von etwa 2.7 MLE liegt die Sauerstoffaufnahme bei der lang präparierten Oberfläche mit etwa 3.3 MLE deutlich höher. Diese Differenz ist signifikant, da die Reproduzierbarkeit des Sauerstoffgehalts für

die kurze Exposition im Bereich von  $0.2 \text{ MLE}$  liegt. Weitere Experimente ergaben, daß bei verschiedenen Probertemperaturen und jeweils gleichen Expositionen von  $10^{11} \text{ L}$ , aber verschiedenen Drücken und Expositionsdauern, etwa 20 % mehr Sauerstoff aufgenommen wird. Selbst bei einer geringeren momentanen Sauerstoffteilchendichte ( $p_{\text{lang}} < p_{\text{kurz}}$ ) können offenbar mehr Precursoratome über einen Defekt in den oberflächennahen Bereich gelangen. Die Diffusionsrate über die Defekte wird durch die längere Expositionszeit erhöht. Die energetisch höher aktivierte Sauerstoffaufnahme über die Chemisorptionslage wird zwar ebenfalls erhöht, der Zuwachs ist jedoch im Vergleich zur Aufnahme über Defekte deutlich kleiner.

Die vorangestellten Ergebnisse machen deutlich, daß methodisch erzeugte Oberflächendefekte für die Aufnahme von Sauerstoff und mithin die Desorption von Sauerstoff über das Desorptionsmaximum  $\beta$  verantwortlich sind. Die Aufnahme von Sauerstoff in den oberflächennahen Bereich wurde auch schon bei den Pd(100)- und Rh(111)-Oberflächen mit PEEM und TDS beobachtet [62], [47]. Im Falle der Pd(100)-Oberfläche konnte dabei ebenfalls eine starke Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme von der Defektdichte auf den Oberflächen gefunden werden.

Das in Kap. 5.2 entworfene Szenarium der Sauerstoffaufnahme und -desorption kann nun entsprechend erweitert werden. Bei einer endlichen Lebensdauer des atomaren Precursorzustandes ist die Wahrscheinlichkeit für die Sauerstoffaufnahme über Defekte auch vom mittleren Abstand der Defekte, also der Defektdichte, abhängig. Wegen der hohen, auf diesem Wege aufgenommenen Menge kann dabei die Sauerstoffaufnahme nicht allein auf den unmittelbaren Bereich des jeweiligen Defekts beschränkt sein; die maximale Kapazität beträgt bis zu  $10 \frac{\text{Atome}}{\text{Defekt}}$ . Es ist daher anzunehmen, daß strukturelle Verzerrungen des Rutheniumgitters im Bereich des Defekts die Sauerstoffaufnahme in tiefere Bereiche der Probe begünstigen. Bei der hohen Temperatur, bei der das Desorptionsmaximum  $\beta$  zu beobachten ist, sind bereits die meisten Defekte verschwunden. Die Desorption muß also über die fast vollständig ausgeheilte Oberfläche erfolgen. Während des Heizprozesses bei Aufnahme von TD-Spektren ist eine Diffusion durch thermische Aktivierung des über die Defekte aufgenommenen Sauerstoffs sowohl in Richtung der Oberfläche als auch lateral zwischen den einzelnen Rutheniumlagen sehr wahrscheinlich. Dafür sprechen auch TD-Messungen an Ru(0001) von [87]. Bei diesen Messungen wurde  $\text{NO}_2$  zur Oxidation benutzt, was sicherlich aufgrund eines anderen molekularen Precursorzustands und damit anderen Dissoziationsprozessen nicht direkt mit den vorliegenden Ergebnissen vergleichbar ist. Dennoch konnten unter bestimmten Präparationsbedingungen ähnliche TD-Spektren wie bei den LT-Präparationen beobachtet werden, die global einer "Subsurface"-Sauerstoffphase zugeordnet wurden. Mit Hilfe ver-

schiedener Sauerstoffisotope konnte gezeigt werden, daß während der Desorption von  $O_2$  eine Mischung zwischen dem in die Oberfläche aufgenommenen und dem chemisorbierten Sauerstoff stattfindet, was auf eine Desorption über die Chemisorptionslage hinweist.

Auch bei [87] wurde eine Desorption 1. Ordnung für  $\alpha$  und  $\beta$  festgestellt. Die der Desorption vorangehenden Prozesse sind jedoch offenbar komplexer Natur. Normalerweise wird bei dieser Desorptionsordnung angenommen, daß eine adsorbierte Spezies, wie z. B. ein Molekül auch als solches desorbiert wird. Im vorliegenden Fall werden Sauerstoffatome als  $O_2$ -Moleküle desorbiert, gewöhnlich der einer Desorption 2. Ordnung zugrunde liegende Prozeß. Ein denkbarer Mechanismus für diese assoziative Desorption ist die kurzfristige Bildung eines Zustandes ähnlich dem molekularen Precursor bei der Präparation. Dieser könnte sich an einem Sauerstoffdefekt in der Chemisorptionslage mit einem zur Oberfläche diffundierenden "Subsurface"- und einem benachbarten Sauerstoffatom bilden und schließlich nach einer endlichen Zeit desorbieren. Wird kein Sauerstoff aus dem "Subsurface"-Bereich mehr nachgeliefert, zeigen die entsprechenden TD-Spektren die Merkmale der 2. Ordnung, kenntlich an der Temperaturverschiebung des Einsetzens der Desorption für die Chemisorptionslage.

Aus den Anpassungen der Desorptionsspektren mit Gaußkurven ergab sich, daß über das Desorptionsmaximum  $\alpha$  zwischen 0.4 und 0.8 *MLE* Sauerstoff desorbieren. Bei Unterschreiten einer kritischen Gesamtsauerstoffmenge zwischen 1.4 und 1.8 *MLE* erfolgt die Desorption bei einer etwas höheren Desorptionstemperatur, welche der Desorptionskante der vollständigen Chemisorptionslage entspricht. Die "Subsurface"-Sauerstoffatome schwächen offenbar bei hohen Konzentrationen die Stärke der Bindung der Chemisorptionslage an die erste Rutheniumlage ab. Dadurch wird eine Desorption als  $O_2$ -Maximum  $\beta$  schon bei niedrigeren Temperaturen möglich. Dieser Einfluß wirkt bis zu einer Menge zwischen 1.4 und 1.8 *MLE*, wobei der Übergang zwischen beiden Desorptionskanälen fließend ist, wie sich an den dicht beieinander liegenden Desorptionstemperaturen und im Überlapp der Peakflanken ablesen läßt. Hier spielen vermutlich örtlich inhomogene Sauerstoffverteilungen bei der Desorption eine Rolle. Die weitere Desorption erfolgt wegen der stärkeren Bindung bei der Temperatur der Chemisorptionslage. Desweiteren kann ein bei der Desorption entstehender freier Platz in der Chemisorptionslage wegen der geringen Sauerstoffkonzentration nicht mehr sofort ersetzt werden, was ebenfalls eine geringer aktivierte Desorption behindert.

## Kapitel 7

# XPS-Untersuchungen an nichtoxidischen Sauerstoffphasen in Ru(0001)

In den vorangegangenen Kapiteln wurden Ergebnisse zur Bildung von nichtoxidischen Sauerstoffphasen in der Ru(0001)-Oberfläche vorgestellt. Das aufgrund experimenteller Hinweise entworfene Modell der Bildung nichtoxidischer Sauerstoffphasen muß dabei strukturelle Verzerrungen im Bereich von Defekten und eine laterale Sauerstoffdiffusion nach Ausheilen der Defekte postulieren. Mit den bisher verwendeten Meßmethoden sind außerdem keine Informationen über die Bindungsverhältnisse zwischen Sauerstoff und Ruthenium in den nichtoxidischen Oberflächen zugänglich. Die speziellen Möglichkeiten der In-Situ-XPS und der SPEM versprechen, hier weitere Aufschlüsse zu geben. Mit Hilfe dieser Methoden werden im folgenden sowohl die Verhältnisse bei und unmittelbar nach der Präparation als auch die Änderungen der Bindungsverhältnisse an den Oberflächen durch thermische Einflüsse in Hinsicht auf TDS untersucht.

### 7.1 Bindungsverhältnisse während der Präparation und Konsequenz für die Anpassungsstrategie

Die Sauerstoffaufnahme der Ru(0001)-Oberfläche war schon Gegenstand früherer Arbeiten mit XPS als Sonde zur Identifikation verschiedener Bindungszustände. Die Präparation von Sauerstoffphasen beschränkte sich dabei jedoch einerseits auf die Bildung der Chemisorptionslage [78] und andererseits



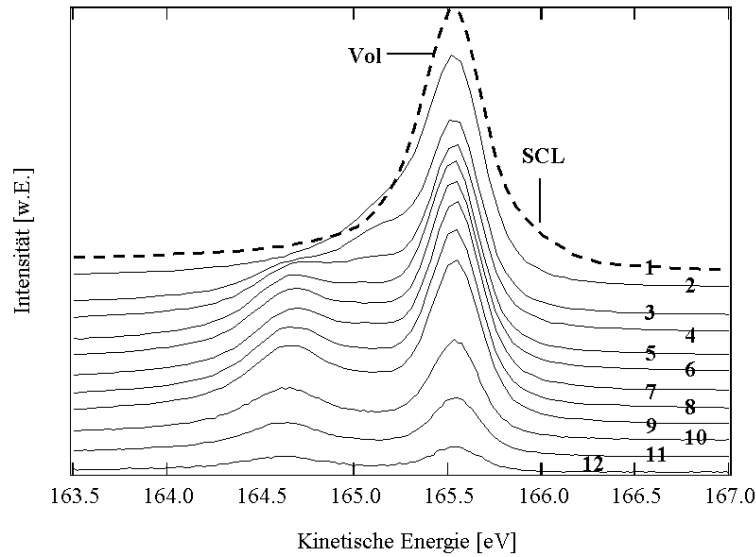


Abbildung 7.1: Ru3d<sub>5/2</sub>-XPS-Serie, gemessen In-Situ an einer glatten Oberfläche bei  $T_P = 500\text{ K}$  und Exposition zwischen  $10^{-8}$  und  $2\text{ mbar}$ .

auf die Bildung von  $\text{RuO}_2(110)$ -Volumenoxiden [91], [36]. Die Bindungsverhältnisse von nichtoxidischen Sauerstoffphasen als Vorläufer zur Oxidbildung waren dagegen bislang nicht Gegenstand einer Untersuchung. Mit Hilfe der In-Situ-XPS konnte nun ein erster Überblick über die Zustände während der Präparation der nichtoxidischen Sauerstoffphasen gewonnen werden. Da die  $\text{O}1s$ -Linien der verschiedenen Oxidationszustände ein breites Spektrum geringer Auflösung liefern ([91], [28]), andererseits die Ru3d<sub>5/2</sub>-Linien jedoch gut unterscheidbare Merkmale aufweisen, beschränkt sich die Auswertung auf diese Linienprofile als Funktion der verschiedenen Oxidationsparameter.

Abb. 7.1 zeigt eine Serie von Ru3d<sub>5/2</sub>-Linien, aufgenommen während der Exposition einer glatten Ru(0001)-Oberfläche bei verschiedenen Drücken zwischen  $10^{-8}$  und  $2 \cdot 10^0\text{ mbar}$  (von oben nach unten) und  $T_P = 500\text{ K}$  ( $h\nu = 450\text{ eV}$ , normale Emission). Die Analysetiefe beträgt mindestens 9 Å. Das Spektrum einer sauberen Ru(0001)-Oberfläche (gestricheltes Spektrum oben, aufgenommen vor der Exposition) setzt sich aus nur zwei direkt sichtbaren Komponenten zusammen, nämlich aus dem Volumen- und dem Oberflächenrumpfniveau bei  $E_{Kin} = 165.55$  und  $165.9\text{ eV}$  (Vol bzw. SCL in Abb. 7.1). In den folgenden Spektren 2 bis 6 ist unmittelbar die Bildung zweier weiterer Emissionslinien auf der Seite niedrigerer kinetischer Energien bei etwa  $165.2$  und  $164.6\text{ eV}$  zu beobachten. Diese Emissionslinien sind bereits aus der Literatur bekannt und konnten zwei- bzw. dreifach mit atomarem

Sauerstoff koordinierten Rutheniumatomen der Oberflächenlage zugeordnet werden [78]. Das Wachstum der Linie bei 164.8 eV bei gleichzeitiger Intensitätsminderung der 165.2 eV-Linie entspricht der allmählichen Vervollständigung der Chemisorptionslage.

In den Spektren 7-12 verschwindet die Intensität der Linie bei 165.2 eV fast vollständig, wobei die Intensität der Linie bei 164.6 eV gleich bleibt. Desweiteren wächst zwischen den Positionen der beiden Chemisorptionslinien eine weitere Linie bei etwa 164.8 eV, kenntlich an einer deutlichen Asymmetrie in der Flanke der 164.6 eV-Linie. Diese Komponente ist bislang nicht beobachtet worden. Die Intensitätsverhältnisse aller Komponenten ändern sich mit zunehmendem Druck respektive zunehmender Exposition. Das Absinken der Gesamtintensität der Spektren 8 bis 12 erklärt sich aus einer mit dem Druck steigenden Wechselwirkung von Photoelektronen mit dem Gas zwischen Probe und Analysatoreingang [38]. Mit der Messung des letzten Spektrums war eine Exposition von etwa  $5 \cdot 10^9$  L erreicht, was einer nominellen Sauerstoffbedeckung zwischen 1.5 und 2 MLE entspricht. Diese Menge übersteigt die der gesättigten Chemisorptionslage deutlich. Entsprechend den TD-Messungen und wegen der mittleren Informationstiefe von etwa 9 Å ist das letzte aufgenommene Spektrum 12 demnach repräsentativ für die Bindungsverhältnisse der obersten zwei Rutheniumlagen einer mit "Subsurface"-Sauerstoff geladenen Oberfläche während der Präparation. Vor diesem Hintergrund ist ein Zusammenhang zwischen der Emissionslinie bei etwa 164.8 eV und der "Subsurface"-Sauerstoffphase sehr wahrscheinlich.

Die aus den UPS- und TDS-Experimenten gezogenen Schlüsse über die Aufnahme von Sauerstoff lieferten keine Information über die Stabilität der Zustände der nichtoxidischen Phasen während und direkt nach der Präparation. Diese Frage läßt sich unmittelbar durch Abschalten der Temperatur und der Sauerstoffexposition im Experiment in Abb. 7.1 beantworten. Die Form des Spektrums 12 und die Positionen der Emissionslinien ändern sich dabei nicht. Die gebildeten Phasen sind demnach in Bezug auf ihren Bindungszustand stabil.

Die Anpassung der Spektren erfolgte durch eine Entfaltung der Spektren durch mit gemischten Gauß/Lorentz-Kurven gefalteten Doniac-Sunjjic-Funktionen zur Berücksichtigung von Linienasymmetrien [40]. Die Spektren der sauberen, glatten Ru(0001)-Oberfläche geben eine erste Näherung der Linienbreiten für eine Anpassung vor. Bei den Anpassungsversuchen an das Spektrum 12 nach Abschalten von Druck und Temperatur aus Abb. 7.1 ergab sich, daß zwei weitere Emissionslinien für eine beste Anpassung eingeführt werden müssen. Eine Linie ist zwischen der Linie des dreifach koordinierten Rutheniums der ersten Lage und des "Subsurface"-Zustandes lokalisiert, die weitere jenseits der Linie des dreifach koordinierten Rutheniums

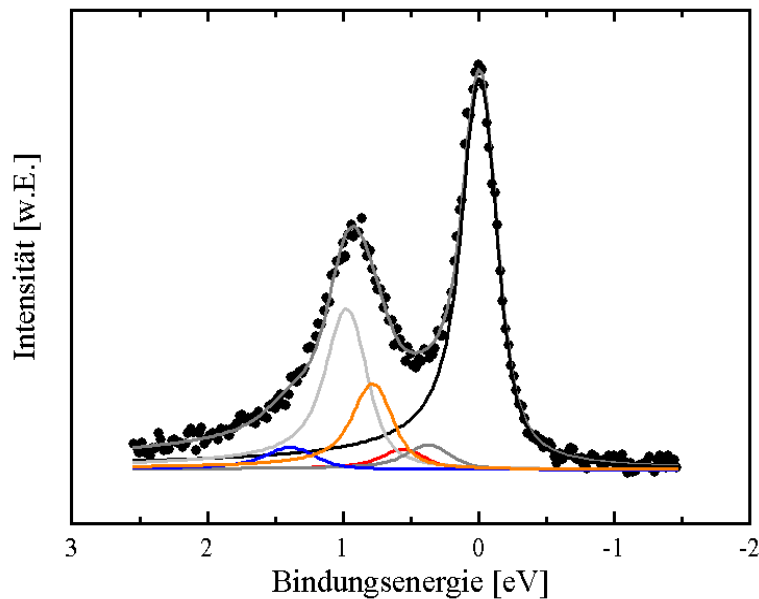


Abbildung 7.2: Anpassung des Spektrums 12 aus 7.1 nach Abschalten von  $T_P$  und dem Druck.

bei kleineren kinetischen Energien. Das genaue Vorgehen bei den Anpassungen ist im Anhang A beschrieben. Eine Zuordnung der angepassten Emissionslinien zu Bindungen zwischen Ruthenium- und Sauerstoffatomen erfolgt mit Hilfe eines einfachen Zusammenhangs zwischen Linienverschiebung und Bindungskoordination des Rutheniums. Dabei wird angenommen, daß die Linienverschiebung linear von der Koordinationszahl eines Rutheniumatoms mit Sauerstoffatomen abhängt. Dies konnte bereits für die Sauerstoffadsorption auf der ersten und zweiten Rutheniumlage auf Ru(10-10) sowie für die erste Lage auf Ru(0001) gezeigt werden [3], [2]. Die Auswertung der hier vorgestellten Spektren bleibt aufgrund der begrenzten Analysetiefe auf die obersten zwei Rutheniumlagen beschränkt. Bedingt durch Anregungsenergie und Geometrie werden nicht durch Streuung abgeschwächte Signale im wesentlichen von den beiden obersten Rutheniumlagen gemessen. Entsprechend kann dann, ausgehend von den Bindungsenergien der Oberflächenrumpfniveaux der ersten und zweiten Rutheniumlage ([78]), für verschiedene Koordinationszahlen der Rutheniumatome eine Verschiebung der Bindungsenergien abgeleitet und auf die Anpassung der Spektren übertragen werden. Abb. 7.2 zeigt die resultierende beste Anpassung des Spektrums 12 aus Abb. 7.1 nach Abschalten von Druck und Temperatur. Das Spektrum ist, wie auch alle folgenden, bereits um den Untergrund der gestreuten Elektronen durch

Bindungsenergie (eV)	Sauerstoffkoordination
0	Volumenlinie
-0.3	Ru(I)
0.02	Ru(I)-1O
0.36	Ru(I)-2O (grau)
0.97	Ru(I)-3O (hellgrau)
1.39	Ru(I)-4O (blau)
0.125	Ru(II)
0.56	Ru(II)-1O (rot)
0.78	Ru(II)-2O (orange)

Tabelle 7.1: Übersicht über die Bindungsenergien der verschiedenen Sauerstoffkoordinationen der ersten und zweiten Rutheniumlage. Die Farbcodierung gilt für alle folgenden Spektren.

Anwendung des Verfahrens nach Shirley korrigiert [114]. Die der Anpassung zugrunde liegenden Bindungsenergien sind in Tabelle 7.1 links abzulesen. In der rechten Spalte ist die Anzahl der mit einem Rutheniumatom der ersten oder zweiten Lage koordinierten Sauerstoffatome angegeben. Dabei gibt die römische Ziffer in der Klammer die Zugehörigkeit zur ersten bzw. zweiten Rutheniumlage an. Die folgende Zahl entspricht der Anzahl der mit einem Rutheniumatom dieser Lage koordinierten Sauerstoffatome. Die signifikanten Emissionslinien sind außerdem farblich codiert. Die angegebenen Bindungsenergien sind immer auf die Volumenkomponente, also Beiträgen von Rutheniumatomen aus tieferen Lagen bei  $E_B = 280.1 \text{ eV}$ , bezogen. Im folgenden werden die Bezeichnungen der Rutheniumlage mit ihrer Sauerstoffkoordination auch stellvertretend für die jeweilige Emissionslinie benutzt.

Neben der Volumenkomponente ( $E_B := 0$ ) sind in der besten Anpassung fünf Emissionslinien bei 0.36, 0.56, 0.78, 0.96 und 1.39 eV zu beobachten. Die Bindungsenergien der zwei- bzw. dreifach koordinierten Rutheniumatome der ersten Lage, Ru(I)-2O bzw. Ru(I)-3O, bei 0.36 bzw. 0.97 eV zeigen eine gute Übereinstimmung mit Messungen von Lizzit et al. [78] von chemisorbiertem Sauerstoff bei Bedeckungen bis zu einer Monolage. Die Rutheniumatome der ersten Lage sind bei Bedeckungen von 0.5, 0.75 und 1 *MLE* zwei- bzw. dreifach mit Sauerstoff koordiniert. Das Vorhandensein von zweifach koordinierten Rutheniumatomen deutet hier eine Inhomogenität bei der Bedeckung der Oberflächen mit Sauerstoff an. Die Sauerstoffaufnahme in die Oberfläche wird repräsentiert durch die Emissionslinien bei 0.56, 0.78 und 1.36 eV, die in allen folgenden Spektren immer grau eingefärbt sind. Die

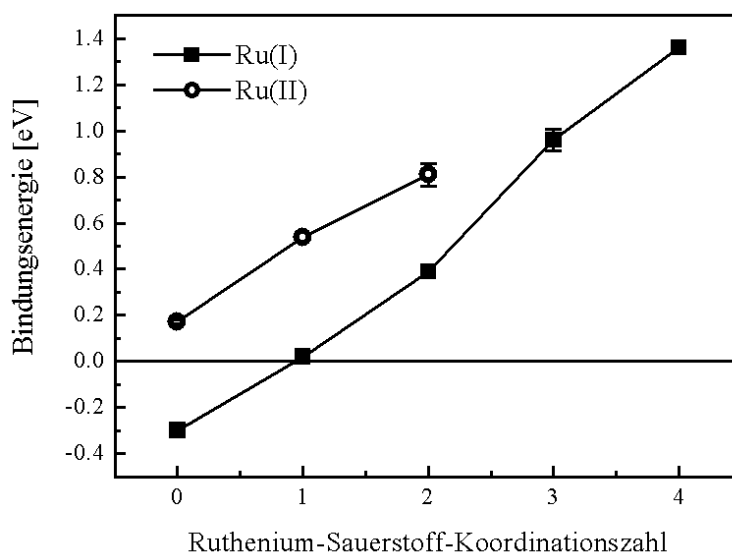


Abbildung 7.3: Verschiebung der Bindungsenergien der  $Ru3d5/2$ -Linie der ersten (■) und zweiten Lage (○) in Abhängigkeit der Sauerstoffkoordination.

beiden ersten Emissionslinien können nach dem oben vorgestellten Konzept der ein- bzw. zweifachen Koordination von Rutheniumatomen der zweiten Lage mit Sauerstoff,  $Ru(II)-1O$  bzw.  $Ru(II)-2O$ , zugeordnet werden. Im Fall der Linie bei  $1.36\text{ eV}$  handelt es sich jedoch um eine weitere Koordination der ersten Lage mit einem Sauerstoffatom unterhalb der Oberfläche,  $Ru(I)-4O$ . Solche vierfachen Koordinationen wurden bereits von Reuter et al. [104], [103] theoretisch vorhergesagt. In dessen auf DFT-Rechnungen basierendem Modell wird Sauerstoff, nach Vervollständigung der Chemisorptionslage, in den frühen Phasen der Oxidation in den "Subsurface"-Bereich zwischen der ersten und zweiten Sauerstofflage aufgenommen, wodurch Atome der ersten Rutheniumlage vierfach mit Sauerstoff koordiniert werden. Die so gebildeten Zustände sind energetisch stabil.

Insgesamt stimmen die aus den besten Anpassungen resultierenden Bindungsenergien sehr gut mit dem Konzept der Abhängigkeit von Bindungsenergieverschiebung von der Koordinationszahl der Rutheniumatome mit Sauerstoff überein. Dies ist in Abb. 7.3 zusammengefaßt. Sowohl für die Bindungsenergien der ersten als auch der zweiten Rutheniumlage ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Bei Betrachtung aller Spektren in Abb. 7.1 zeigte sich, daß parallel mit der Vervollständigung der Chemisorptionslage bei einem Gesamtsauerstoffgehalt von wenig mehr als 1 *MLE* für eine optimale Anpassung bereits Emissionslinien der mit Sauerstoff koordinierten zweiten

Lage eingeführt werden müssen, d.h. es wird Sauerstoff in die Oberfläche aufgenommen. Dies ist einerseits aus der Intensitätsminderung der Ru(I)-2O-Linie bei gleichzeitiger Intensitätserhöhung der Ru(I)-3O abzulesen, andererseits wachsen, parallel zur Intensitätssättigung der Ru(I)-3O-Linie, auch die Intensitäten der Ru(II)-1O- und Ru(II)-2O-Linien. Aus den TD-, LEED- und UP-Messungen wurde gefolgert, daß die Vervollständigung der Chemisorptionslage die Bedingung für die Aufnahme von Sauerstoff in den oberflächennahen Bereich darstellt. Die Anpassungen der Spektren in Abb. 7.1 lassen jedoch zunächst auf einen eher fließenden Übergang schließen. Hier sollte eine lokale Spektroskopie wie SPEM mehr Informationen liefern.

## 7.2 Lateraler chemischer Kontrast

Der Einsatz der In-Situ-XPS-Technik liefert nur einen Teil der für ein Vorläufermodell der Oxidation benötigten Informationen. Zum einen waren wegen des experimentellen Aufbaus keine In-Situ-Messungen unter sehr hohem Druck bis zu 1 *bar* möglich. Somit konnte kein direkter Vergleich mit den bei hohen Expositionen aus den TD- und UP-Spektren gewonnenen Ergebnissen gemacht werden. Zum anderen konnte auch keine mögliche heterogene Phasenbildung auf der Probenoberfläche wegen der geringen örtlichen Auflösung (Strahlgröße  $70 \times 20 \mu\text{m}$ ) verfolgt werden.

Zu diesem Zweck wurden orts aufgelöste, oberflächenempfindliche XPS-Untersuchungen mit SPEM bei hoher energetischer Auflösung an ausschließlich mit nicht oxidischen Sauerstoffphasen präparierten Oberflächen durchgeführt [12]. Abb. 7.4 zeigt die aus der Intensität der Ru $3d_{5/2}$ -Linie abgeleiteten Bilder des chemischen Kontrasts einer bei  $T_P = 475 \text{ K}$  mit  $10^5$  (oben) bzw.  $10^{12} \text{ L}$  (unten) präparierten Oberfläche. Die Anregungsenergie betrug  $h\nu = 450 \text{ eV}$  bei einem Detektionswinkel von  $60^\circ$  und einer ungestörten Elektronenaustrittstiefe von etwa  $5 \text{ \AA}$ . Der energetische Schwerpunkt der Bilder liegt auf der Position der Volumenlinie bei  $E_B = 280.1 \text{ eV}$  mit einer Fensterbreite von etwa  $1.3 \text{ eV}$ . Neben den Bildern sind XP-Spektren der Ru $3d_{5/2}$ -Linie angefügt, aufgenommen in ungestörten Bereichen der Probenoberfläche (1-3 oben bzw. 1 und 2 unten). Die aus LEED- und den TD-Spektren der zugehörigen gesamten Probenoberflächen abgeleiteten nominellen Bedeckungen mit Sauerstoff betragen etwa 1 bzw. 3 *MLE*. Beide Bilder weisen dunkle, lochartige Strukturen auf, die als Überreste von durch mechanisches Polieren verursachten Kratzern identifiziert wurden.

Die Bedeckung mit 1 *MLE* entspricht einer Oberfläche mit einer gesättigten Chemisorptionslage. Diese sollte nach bisherigen Erkenntnissen eher homogen auf der Oberfläche verteilt sein (z. B. [108]). Der chemische Kon-

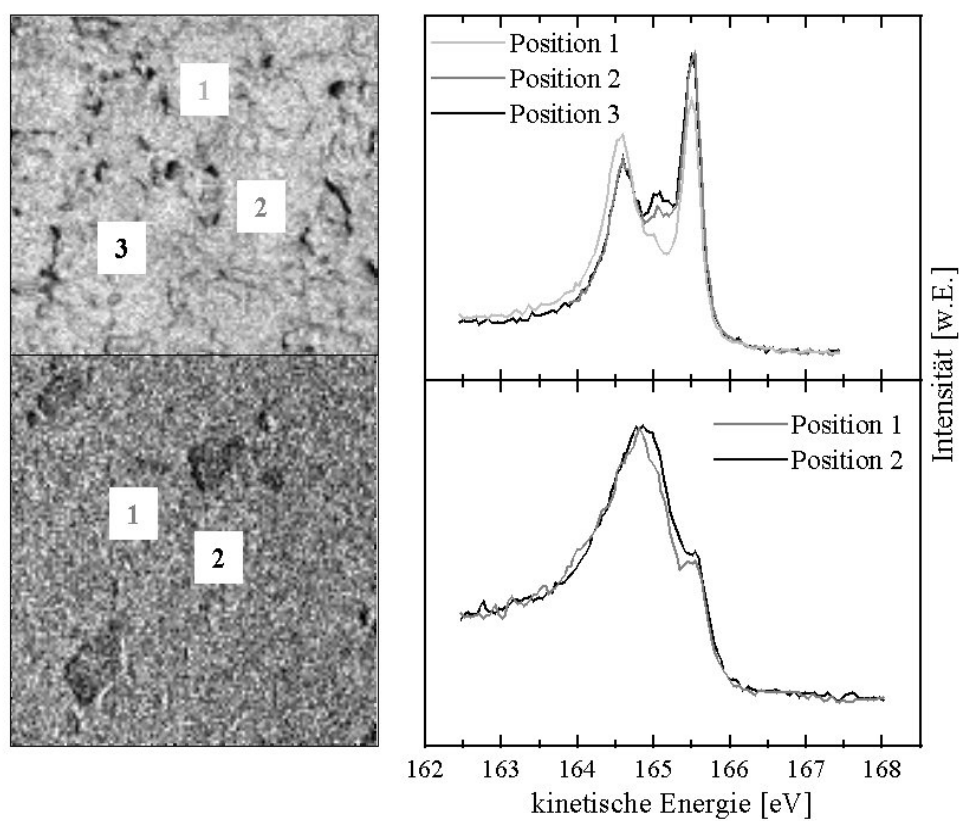


Abbildung 7.4: Lokale Inhomogenität der elektronischen Zustände für eine glatte Ru(0001)-Oberfläche mit einem Sauerstoffgehalt von 1 *MLE* (oben) und 3 *MLE* (unten); Bildgröße  $64 \times 64 \mu\text{m}$ ; Pixelgröße  $0.5 \mu\text{m}$ .

trast im oberen Bild zeigt jedoch in den hellen Bereichen eine schlierenartige Struktur mit hoher Intensität, was auf Inhomogenitäten hindeutet. Die Ursache der Intensitätsschwankungen wird sofort klar bei Betrachtung der drei an verschiedenen Orten des Bildes aufgenommenen Spektren (1-3 in Abb. 7.4, oben rechts). Auf den ersten Blick sind deutliche Unterschiede in den Linienintensitäten bei kinetischen Energien von etwa 164.6 und 165 eV zu beobachten. Während das Spektrum von Stelle 1 dem Spektrum 12 (Sauerstoffgehalt zwischen 1.5 und 2 *MLE*) aus Abb. 7.1 ähnelt, zeigen die beiden anderen Spektren eher eine Übereinstimmung mit den Spektren 3-5 (Gehalt bis zu 1 *MLE*). Offenbar ist die Verteilung und Aufnahme von Sauerstoff auf und in die Oberfläche unter den gewählten Präparationsbedingungen örtlich nicht homogen. An dieser Stelle sei angemerkt, daß die laterale Auflösung bei der Aufnahme eines solchen Spektrums dem jeweiligen Strahldurchmesser entspricht, im Falle der hier gewählten Einstellungen etwa 120 nm. Bei der Spektrenaufnahme aller folgenden Spektren wurden diese Einstellungen beibehalten. Die Markierungen in den Bildern dienen nur der örtlichen Zuordnung.

Im Gegensatz zum Bild der 1 *MLE*-Bedeckung weist das Bild des chemischen Kontrasts der mit 3 *MLE* geladenen Oberfläche (unten links) eine homogene Intensitätsverteilung in den hellen Bereichen auf, wobei die Gesamtintensität etwas geringer ist als bei der Bedeckung mit 1 *MLE*. Die an verschiedenen Stellen der Oberfläche aufgenommenen Spektren (unten rechts) zeigen eine sehr breite Intensitätsverteilung mit wenig Struktur und einem abgeschwächten Anteil der Volumenlinie bei  $E_k = 165.5$  eV. Beide Spektren unterscheiden sich dabei nicht wesentlich in Intensität und Struktur. Dies erklärt einerseits den fehlenden Kontrast, da die Spektren im gemessenen Energiefenster kaum Unterschiede zeigen. Andererseits ist die Gesamtintensität des Bildes im Vergleich zur 1 *MLE*-Bedeckung wegen des geringeren Beitrags der Volumenlinie niedriger. Auf den ersten Blick weisen diese Spektren eine Ähnlichkeit mit den Spektren einer noch nicht vollständig oxidierten Oberfläche auf. Der Schwerpunkt der breiten Intensitätsverteilung liegt jedoch mit 0.75 eV deutlich über der Bindungsenergie eines Oxids ( $E_B = 0.63$  eV). Desweiteren konnten mit LEED nur (1x1)-Überstrukturspots ohne Hinweise auf eine Oxidüberstruktur festgestellt werden. Die Form dieser Spektren ist typisch für hohe Sauerstoffbedeckungen bei niedrigen Präparationstemperaturen, wie im folgenden Abschnitt erläutert wird.

In beiden SPEM-Bildern der Abb. 7-4 ist eine granulare Hell-/Dunkel-Struktur zwischen den einzelnen Bildpixeln sichtbar. Diese könnten ihre Ursache in feinen Unterschieden der elektronischen Struktur in dicht benachbarten Oberflächenregionen haben. Die Vermutung konnte durch die Aufnahme hochauflöster Bilder in den gleichen Oberflächenregionen widerlegt werden.



In diesen Bildern waren keine Intensitätsunterschiede in der Größenordnung der Pixelgröße der ursprünglichen Bilder zu beobachten. Die granulare Struktur ist demnach lediglich auf elektronisches Rauschen zurückzuführen.

### 7.3 Bindungszustände bei hohen Expositionen

Die gezeigten Unterschiede im chemischen Kontrast der Oberfläche weisen auf einen starken Einfluß des in die Oberfläche aufgenommenen Sauerstoffs auf die Bindungszustände hin. Bei verschiedenen Expositionen ist dabei auch ein Einfluß auf die Gitterstruktur nicht auszuschließen. Eine Entfaltung der entsprechenden Spektren soll hier Aufschlüsse über Zustands- und Strukturänderungen bei verschiedenen Präparationen und Oberflächentopographien liefern.

In Abb. 7.5 sind die Entfaltungen von vier verschiedenen XP-Spektren einer glatten Oberfläche aufgeführt. Die Präparation erfolgte bei  $T_P = 475\text{ K}$  und Expositionen von  $10^5$  (beide Spektren oben),  $10^8$  bzw.  $10^{12}\text{ L}$ . Das erste Spektrum der bei  $10^5\text{ L}$  präparierten glatten Oberfläche (ganz oben) entspricht dem Spektrum von Stelle 3 aus Abb. 7.4 und einem Gesamtsauerstoffgehalt von etwa  $1\text{ MLE}$ . Die beste Anpassung erfolgte praktisch nur mit Beiträgen der Emissionslinien von Ru(I)-2O und Ru(I)-3O mit sehr geringen Anteilen von "Subsurface"-Komponenten. Das Spektrum ist demnach repräsentativ für einen mit chemisorbiertem Sauerstoff bedeckten Bereich der Oberfläche.

Das bei der gleichen Präparation, aber an Stelle 1 aus Abb. 7.4 genommene Spektrum (zweites Spektrum von oben, Abb. 7.5) zeigt in der Anpassung bereits größere Anteile der Ru(II)-1O- und Ru(II)-2O-Komponenten der zweiten Rutheniumlage, was einer höheren nominellen Bedeckung entsprechen muß. Das hier gezeigte Spektrum weist eine große Ähnlichkeit zu dem in Abb. 7.2 gezeigten Spektrum auf. Bei einem direkten Vergleich zeigt sich, daß die Anpassung nach dem Koordinationskonzept für das in Abb. 7-5 gezeigte Spektrum im Rahmen der Genauigkeit praktisch die gleichen Linienpositionen bei  $E_B = 0.39, 0.54, 0.75, 0.95$  und  $1.34\text{ eV}$  mit vergleichbaren Intensitätsverteilungen liefert. Was sich in den In-Situ-Messungen als fließender Übergang zwischen Vervollständigung der Chemisorptionslage und Aufnahme von "Subsurface"-Sauerstoff darstellt, ist offensichtlich auf örtlich begrenzte Unterschiede in den Sauerstoffbedeckungen der obersten Rutheniumlagen zurückzuführen. Demnach hängt die Aufnahme von Sauerstoff in die Oberfläche von der *lokalen* Sättigung der Chemisorptionslage ab. Der Ge-

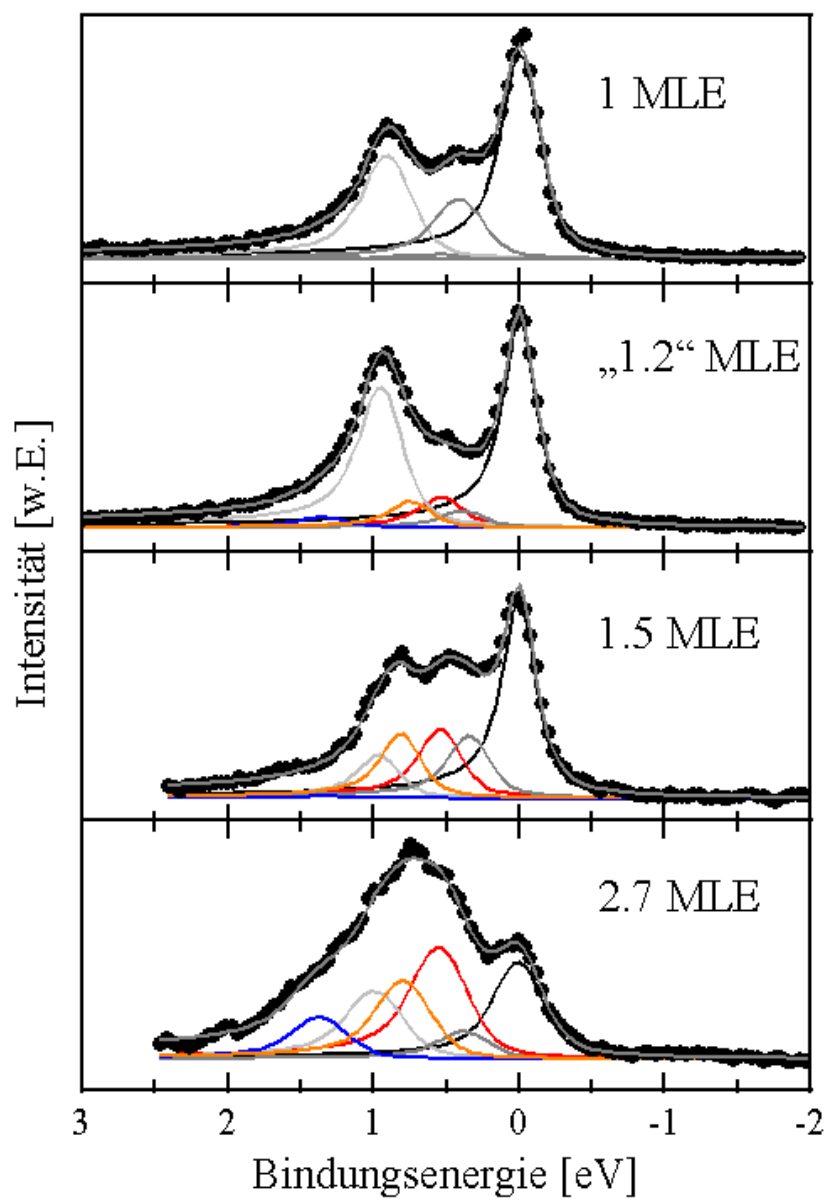


Abbildung 7.5: Vergleich von Ru $3d_{5/2}$ -XPS-Spektren einer glatten mit 1, „1.2“, 1.5 und 3 *MLE* Sauerstoff geladenen Oberfläche (von oben nach unten).

samtsauerstoffgehalt der Probe kann durchaus kleiner sein als der an einer Stelle der Probe vorhandene, was auch die schlierenartigen Unterschiede in hellen Bereichen des SPEM-Bildes erklärt (Abb. 7.4, oben links).

Bei einer Sauerstoffexposition von  $10^8 L$  ändern sich die Beiträge der Emissionslinien zur Gesamtintensität deutlich. Die Intensitäten der Ru(II)-Komponenten wachsen stark an. Dies ist konsistent mit der höheren Sauerstoffaufnahme in die Oberfläche, die hier etwa  $0.5 MLE$  beträgt. Des weiteren zeigt sich ein schwacher Beitrag von vierfach koordiniertem Ruthenium der ersten Lage. Auffällig ist jedoch, daß die Intensität der Ru(I)-3O-Komponente reduziert ist und ein starker Beitrag der Ru(I)-2O-Linie beobachtet wird. Nach LEED- und TDS-Messungen gibt es keinen Hinweis auf andere Adsorbatstrukturen als die (1x1)-Chemisorptionslage, wobei aber ein diffuser Untergrund in den LEED-Bildern zu sehen ist. Offenbar wird die Struktur der obersten Rutheniumlage durch die Einbringung von Sauerstoff soweit gestört, daß ein Teil der Oberflächenatome nicht mehr dreifach mit Sauerstoff koordinieren kann.

Im unteren Feld der Abb. 7.5 wird das Spektrum einer bei  $475 K$  mit  $10^{12} L$  exponierten Oberfläche mit der besten Anpassung nach dem Koordinationskonzept gezeigt. Das Spektrum setzt sich aus einer breiten Verteilung der verschiedenen, möglichen Koordinationen des Rutheniums mit Sauerstoff zusammen, wobei der Schwerpunkt im Bereich der Ru(I)-3O-, Ru(II)-1O- und Ru(II)-2O-Linien liegt ( $E_B = 0.96, 0.56$  bzw.  $0.78 eV$ ). Außerdem ist ein beträchtlicher, jedoch nicht dominierender Anteil an vierfach koordinierten Atomen der ersten Lage zu beobachten ( $E_B = 1.37 eV$ ). Die Besetzung von Plätzen in einer metastabilen Ru(I)-4O-Koordination, wie von Reuter et al. ([104]) als Bedingung für eine spätere Umwandlung in eine Volumenoxidstruktur vorgeschlagen, findet somit zwar statt, ist jedoch nicht der favorisierte Aufnahmekanal. Die hohe Sauerstoffaufnahme von insgesamt etwa  $3 MLE$  führt hauptsächlich zu einer starken Besetzung von energetisch günstigen Plätzen auf der zweiten Rutheniumlage. Über die Natur dieser Plätze können nur Vermutungen angestellt werden.

Nach dem Modell von Reuter sitzt der chemisorbierte Sauerstoff bei einer Bedeckung von  $1 MLE$  in hcp-Plätzen auf der obersten Rutheniumlage. Die energetisch günstigsten Plätze für Sauerstoffatome unter der zweiten Lage sind tetra-I unterhalb des hcp-Platzes, tetra-II unterhalb eines Rutheniumoberflächenatoms und der octahedrische Platz unter dem fcc-Platz der obersten Rutheniumlage [104]. Ausgehend von diesen möglichen Plätzen ist folgendes Szenarium denkbar: Ein in einem hcp-Platz sitzendes Sauerstoffatom diffundiert durch die Rutheniumlage direkt auf den darunterliegenden tetra-I Platz. Dies trägt unmittelbar zur Ru(II)-1O-Komponente im Spektrum bei. Mit erhöhtem Sauerstoffgehalt wachsen im Spektrum jedoch auch die Kom-

ponenten Ru(II)-2O und Ru(I)-4O an. Ein Beitrag für die erste Komponente könnte durch lateral diffundierenden Defektsauerstoff geliefert werden, durch den z. B. auch oktahedrische Plätze besetzt werden könnten. Die energetisch günstigste Konfiguration für die Ru(I)-4O-Koordination ist nach den Kalkulationen ein tetra-I-Platz für das "Subsurface"-Atom und fcc-Plätze der auf der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffatome. Diese Konfiguration setzt jedoch eine Umbildung der Chemisorptionslage voraus. In der Tat zeigen die experimentellen Ergebnisse deutliche Hinweise auf eine Strukturänderung der Oberfläche. Zum einen werden neben den Beiträgen der Ru(I)-3O- auch erhebliche Beiträge der Ru(I)-2O-Koordination beobachtet. Nicht alle Atome der obersten Rutheniumlage können die höchste Koordination mit Sauerstoffatomen eingehen. Zum anderen weisen die LEED-Beugungsbilder einen diffusen Untergrund auf. Desweiteren sind alle Emissionslinien einer mit 3 *MLE* Sauerstoff gefüllten Oberfläche gegenüber den Linien der vorangehenden Präparation verbreitert, was auf weniger definierte Bindungsplätze schließen läßt. Eine Verzerrung bzw. teilweise Aufhebung der eigentlichen Gitterstruktur ist also sehr wahrscheinlich. Dennoch kann aus diesen Ergebnissen kein eindeutiger Schluß auf die realen Bindungsplätze der Sauerstoffatome unterhalb der Oberfläche gezogen werden. Die starke Abschwächung der Volumenlinie im Vergleich zur Bedeckung bei 1 und 1.5 *MLE* deutet außerdem eine Diffusion des Sauerstoffs über die zweite Rutheniumlage hinaus an. Aus der mittleren freien Weglänge der Elektronen und bekannter Intensität der Volumenlinie an einer sauberen Oberfläche läßt sich die Dicke  $x$  der Ruthenium-Sauerstoffschicht über  $I = I_0 * \exp(-x/5 \text{ \AA})$  abschätzen. Im vorliegenden Fall beträgt sie etwa 5  $\text{\AA}$ , was unter Berücksichtigung von Relaxationseffekten gerade den Übergang zwischen zweiter und dritter Lage darstellt [104].

## 7.4 Einfluß der Defekte

Aus den in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Ergebnissen resultierte ein starker Zusammenhang zwischen der Aufnahme von Sauerstoff und der Defektdichte. Zum einen konnte bei einer höheren Defektdichte mehr Sauerstoff von der Oberfläche aufgenommen werden, zum anderen war eine verstärkte Aufnahme auch bei langen Expositionszeiten und geringerem Druck zu verzeichnen. Beide Zusammenhänge sind auch mit XPS zu beobachten.

Der zweite Effekt wird deutlich bei einer Präparation der glatten Oberfläche mit  $5 * 10^{11} \text{ L}$  Sauerstoff. Dabei wurde für 7 Stunden ein Druck von 25 *mbar* bei  $T_P = 425 \text{ K}$  aufrecht erhalten. Das Spektrum wurde bei

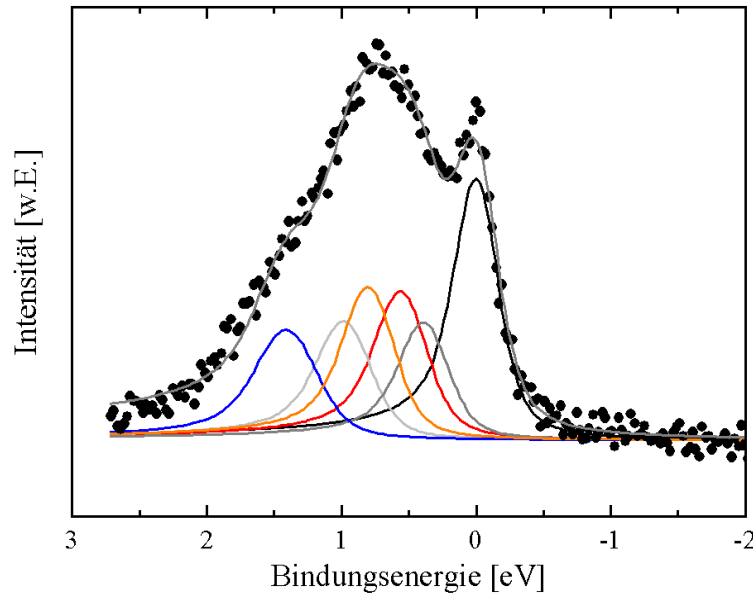


Abbildung 7.6:  $\text{Ru}3d_{5/2}$ -XP-Spektrum nach Langzeitexposition einer glatten Oberfläche bei  $T_P = 425 \text{ K}$ ; die Exposition von  $5 \cdot 10^{11} L$  erfolgte bei  $25 \text{ mbar}$  für 7 Stunden.

$h\nu = 350 \text{ eV}$ , einem Detektionswinkel von  $60^\circ$  und einer Strahlgröße von  $50 \cdot 10 \mu\text{m}$  in der HRXPS-Apparatur gemessen. Die Fluchttiefe der Elektronen betrug etwa  $5 \text{ \AA}$ . Nach TD-Messungen ist bei Präparation unter einem Druck von  $1 \text{ bar}$ , einer Exposition von  $10^{11} L$  und  $T_P = 425 \text{ K}$  ein Sauerstoffgehalt von etwa  $1.5 \text{ MLE}$  zu erwarten, also deutlich weniger als die dem untersten Spektrum in Abb. 7.5 zugrunde liegende Menge. Dennoch wird ein sehr ähnliches Spektrum aufgenommen (Abb. 7.6). Die Entfaltung nach dem Koordinationskonzept liefert auch hier im Rahmen der Genauigkeit die bekannten Linienpositionen ( $0.39, 0.56, 0.8, 0.98$  und  $1.41 \text{ eV}$ ) und vergleichbare Linienbreiten. Die Ähnlichkeit beider Spektren läßt auf eine erhöhte Sauerstoffaufnahme über die Defekte schließen, wie sie bereits mit TDS beobachtet wurde.

Dennoch gibt es zwei Unterschiede zwischen den Präparationen bei niedrigerer und bei höherer Temperatur. Zum einen ist im Falle der geringeren Präparationstemperatur der Anteil der  $\text{Ru(I)-4O}$ -Emissionlinie an der Gesamtintensität etwas höher. Dies läßt sich durch die Abhängigkeit der Defektsauerstoffaufnahme von der Proben temperatur erklären. Die Aufnahme kapazität eines Defekts hängt linear von  $T_P$  ab. Für  $T_P = 425 \text{ K}$  und eine Exposition von  $1 \text{ bar}$  für  $133 \text{ s}$  liegt diese bei etwa zwei Atomen pro Defekt.

Unter Berücksichtigung der längeren Exposition erhöht sich diese Kapazität um etwa 20 %. Insgesamt sollte sich also die Sauerstoffaufnahme über die Defekte weniger stark auf die Struktur der Oberfläche auswirken als bei einer Aufnahme bei höherer Temperatur. Die Voraussetzung für größere, intakte Bereiche der Chemisorptionslage ist somit gegeben. Dementsprechend ist bei der Sauerstoffaufnahme die Wahrscheinlichkeit für Bereiche mit Ru(I)-4O-Koordinationen sicherlich höher. Der zweite Unterschied in den genannten Spektren ist die höhere Intensität der Volumenlinie. Bei der Sauerstoffaufnahme über Defekte ist eine laterale Diffusion zwischen die Rutheniumlagen sehr wahrscheinlich. DFT-Rechnungen über das Adsorptionsverhalten von Sauerstoff auf Ru(0001) zeigen, daß es bereits bei der Adsorption der Chemisorptionslage zu einer nach außen wirkenden Gitterrelaxation kommt [9]. Bei Einbringung von Sauerstoffatomen zwischen die erste und zweite Rutheniumlage nimmt diese Aufweitung weiter zu [135], [104], [123]. Die geringere Abschwächung der Intensität der Volumenlinie bei der geringeren Probertemperatur zeigt an, daß Sauerstoff offenbar nicht in tieferliegende Rutheniumlagen diffundiert. Dies wird bestätigt durch die Einsatztemperatur für die Beobachtung des  $\beta$ -Desorptionsmaximums mit TDS. Hier konnte ein merklicher Beitrag erst ab  $T_P \approx 400\text{ K}$  nachgewiesen werden. Die größere Abschwächung der Intensität der Volumenlinie bei höherem  $T_P$  ist dann auf eine größere über Defekte aufgenommene Sauerstoffmenge zurückzuführen, wobei die Besetzung von tieferen Lagen und damit eine weitere Relaxation des Gitters sehr wahrscheinlich ist.

Weitere Belege für die Vermutung der Besetzung tieferer Rutheniumlagen mit Sauerstoff und der damit einhergehenden strukturellen Verzerrungen wurde anhand der XP-Spektren von defekt- und sauerstoffreichen Oberflächen untersucht. Abb. 7.7 zeigt die nach dem Koordinationskonzept entfalteten Spektren einer bei  $T_P = 475\text{ K}$  mit  $10^5$ ,  $10^8$  bzw.  $10^{12}\text{ L}$  präparierten rauhen Oberfläche. An dieser Stelle sei angemerkt, daß das Koordinationskonzept auch auf gesputterte Oberflächen anwendbar ist. Die TEAS-Untersuchungen hatten ergeben, daß die erzeugten Strukturen den Charakter einer mit vielen Punktdefekten dekorierten Ru(0001)-Oberfläche aufweist. Dies wird auch durch entsprechende LEED-Experimente bestätigt, in denen auch nach dem Sputtern und nach der Sauerstoffexposition noch (1x1)-Reflexe zu beobachten sind [12].

In allen Spektren sind wieder die bekannten Linien bei etwa 0.38, 0.56, 0.8, 0.96 und 1.38 eV zu erkennen. Das obere Spektrum einer mit etwa 1 MLE präparierten Oberfläche zeigt im Gegensatz zum entsprechenden Spektrum der glatten Oberfläche bereits einen sehr hohen Anteil an Ru(II)-1O und -2O. Die oberste Rutheniumlage ist bereits stark gestört, was sich durch schwächere Beiträge der Ru(I)-3O und -4O-Linien sowie eine stärkere Ru(I)-

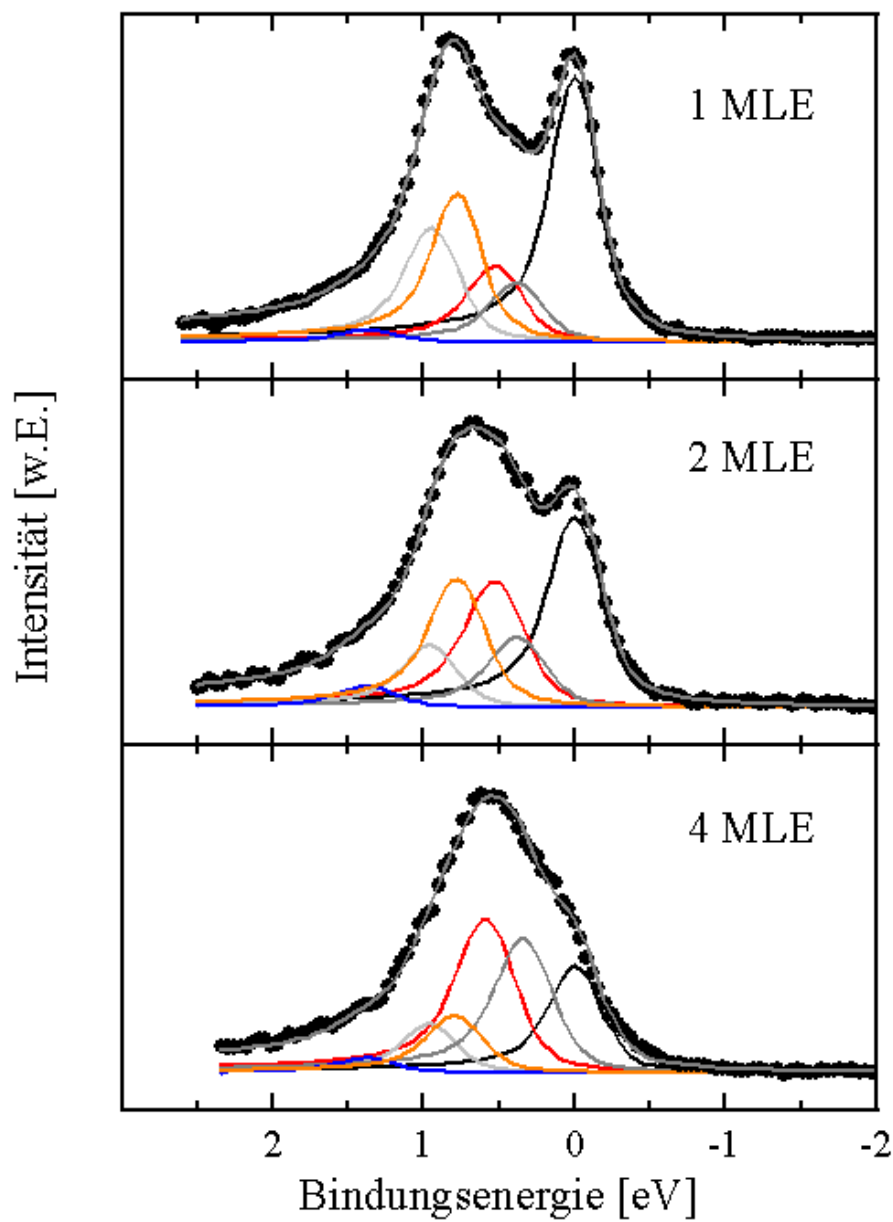


Abbildung 7.7: Ru $3d_{5/2}$ -XPS-Spektren einer rauhen, mit 1, 2 bzw. 4 MLE Sauerstoff geladenen Oberfläche; Sputterparameter:  $E_{kin} = 500 \text{ eV}$ ,  $E_{Target} = 1.5 \text{ }\mu\text{A}$ ;  $\rho = 0.4$ ;  $h\nu = 350 \text{ eV}$ ; Informationstiefe etwa  $5 \text{ }\text{\AA}$ .

2O-Komponente äußert. Des weiteren sind hier auch die Linienbreiten schon deutlich höher als bei einer glatten Oberfläche. Bei einem erhöhten Gesamtgehalt von 2 *MLE* ist das breite Spektrum einer verzerrten, sauerstoffangereicherten Rutheniumoberfläche mit dominanten Ru(II)-1O und 2O-Linien zu erkennen. Wegen der durch die Oberflächendefekte bereits teilweise zerstörten Oberfläche ist hier der Beitrag der Emissionslinien von mit Sauerstoff koordinierten Rutheniumatomen der ersten Lage an der Gesamtintensität etwas geringer als bei vergleichbaren Spektren der glatten Oberfläche. Die Intensität der Ru(I)-4O-Komponente bleibt gleichbleibend schwach. Bei weiterer Erhöhung der Sauerstoffmenge (4 *MLE*, unten) verschiebt sich der Schwerpunkt des Spektrums auf die Ru(I)-2O- und Ru(II)-1O-Emissionslinien. Die Linien der höher koordinierten Rutheniumatome der ersten und zweiten sind deutlich abgeschwächt. Auch die Volumenlinie verliert deutlich an Intensität. Die Abschätzung der Schichtdicken ergibt für diese Präparation einen Wert von etwa 5.5 Å. An einer aufgerauten Oberfläche kann demnach Sauerstoff in tiefere Lagen diffundieren und zu einer Aufweitung des Gitters beitragen. Das Auftreten der breiten Verteilung von verschiedenen möglichen Koordinationen in den XP-Spektren bei hohen Expositionen spiegelt damit nicht nur die Aufnahme von Sauerstoff durch die Chemisorptionslage wieder (Ru(I)-4O), sondern auch die Aufnahme über Defekte, wobei eine laterale Sauerstoffdiffusion eine große Rolle spielen muß.

## 7.5 Thermische Einflüsse (Vergleich mit TDS)

Bei der Präparation von nichtoxidischen Sauerstoffphasen waren bei Abschalten der Temperatur  $T_P < 600\text{ K}$  keine Änderungen zwischen Bindungszuständen während und unmittelbar nach der Präparation zu beobachten. Es ist jedoch denkbar, daß bei der Aufnahme von TD-Spektren der LT-Phasen der Prozeß des Heizens wegen der verhältnismäßig hohen Temperaturen einen Einfluß auf die Bindungszustände nimmt. Um mögliche Zustandsänderungen bis zum Erreichen der Desorptionstemperaturen zu beobachten und somit einen Übergang zu den TDS-Ergebnissen zu schaffen, wurde die mit  $10^{12}\text{ L}$  präparierte Oberfläche aus Abb. 7.5 jeweils nach mehreren Heizschritten mittels XPS untersucht. Abb. 7.8 zeigt eine Serie von Spektren, aufgenommen nach dem Heizen der Probe auf 500, 675, 750, 825 und 875 K (Heizrate 1 K/s) und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur. Alle Spektren wurden nach dem Koordinationskonzept angepaßt. Die beste Anpassung des Anfangsspektrums wurde bereits in Kap. 7.3 eingehend beschrieben.



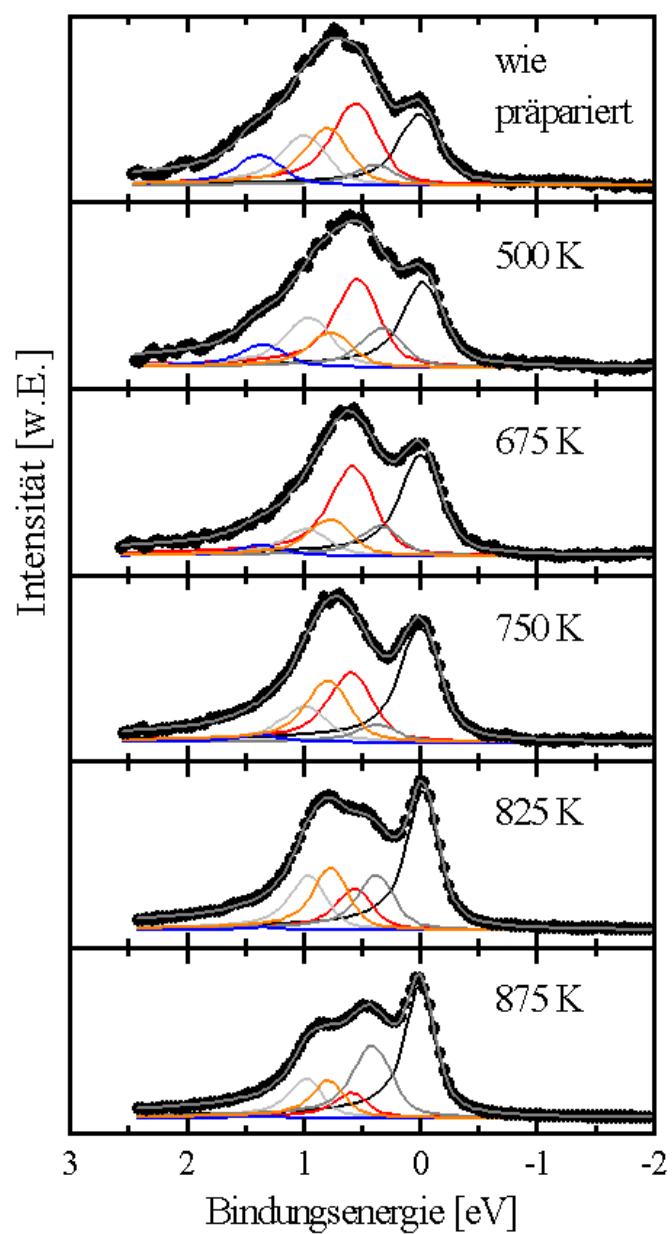


Abbildung 7.8: Ru $3d_{5/2}$ -XP-Spektren einer bei  $T_P = 475\text{ K}$  mit 3 *MLE* Sauerstoff geladenen glatten Oberfläche vor und nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen.

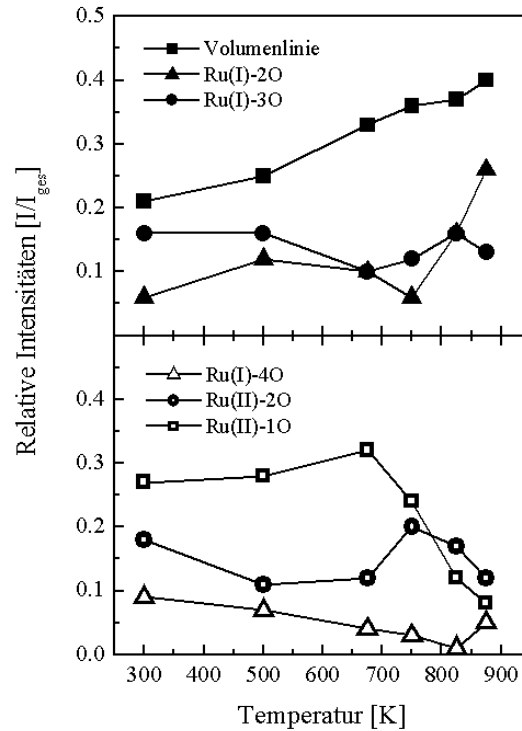


Abbildung 7.9: Übersicht der relativen Intensitätsänderungen der Emissionslinien durch das Tempern.

Abb. 7.9 faßt die Ergebnisse anhand der relativen Linienintensitäten für alle Temperaturen und Koordinationen zusammen. Ausgehend von dieser Oberfläche (oben) ändert sich die Zusammensetzung des Spektrums nach dem Heizen auf 500 K nur wenig. Lediglich die Intensität der Volumenkomponente nimmt zu. Dies weist auf eine beginnende Diffusion des Sauerstoffs in Richtung der Oberfläche hin.

Mit abnehmender Dicke des durch Sauerstoff gestörten Gittervolumenanteils kann die Emission aus ungestörten Bereichen stärker zur Volumenkomponente beitragen. Dieser Trend setzt sich nach dem Heizen auf 675 K fort. Neben einer weiteren Zunahme der Intensität der Volumenlinie ist noch eine Verringerung der Ru(I)-2O- und Ru(I)-4O-Linienintensitäten zu verzeichnen. Die Ru(II)-1O-Linie bei 0.58 eV ist dominant. Dies kann der einsetzenden Umordnung der durch den eingebrachten Sauerstoff verzerrten Oberfläche zugeordnet werden. Die Defekte beginnen bei diesen Temperaturen massiv auszuheilen [14]. Eine mögliche Desorption von Defektsauerstoff wird dadurch blockiert. Der eingebrachte Sauerstoff kann nun verstärkt durch late-

rale Diffusion zur Umordnung der Bindungsverhältnisse beitragen, wodurch der Ru(II)-1O-Anteil deutlich erhöht wird. Der Umordnungstrend in der Besetzung von Adsorptionsplätzen setzt sich nach dem Heizen auf 750 K fort. Die Ru(I)-4O- und Ru(I)-2O-Komponenten zeigen dadurch nur noch eine schwache Intensität. Die Intensität der Volumenkomponente und des Ru(I)-3O ändert sich im Vergleich dazu nur wenig. Während die Intensität der Emissionslinie bei 0.58 eV (Ru(II)-1O) etwas abnimmt, steigt die Intensität des Ru(II)-2O bei 0.78 eV deutlich an. Offenbar werden diese Koordinationen bevorzugt. Die Oberflächendefekte heilen bei diesen Temperaturen massiv aus, und die Rutheniumatome der ersten und zweiten Lage befinden sich in stabilen Koordinationen mit dem Sauerstoff. Der bei den hohen Temperaturen vermehrt diffundierende Sauerstoff bewirkt somit eine höhere Koordination des Rutheniums der zweiten Lage, ohne daß die Chemisorptionslage auf der Oberfläche stärker geordnet wird.

Nach dem Heizen auf 825 K, einer Temperatur, bei der die Desorption von Sauerstoff als O<sub>2</sub> bereits einsetzt, werden Volumen- und Ru(I)-3O-Emissionslinie intensiver. Während die Emissionslinie des vierfach koordinierten Rutheniums bei 1.36 eV praktisch keinen Beitrag zur Gesamtintensität liefert, nehmen die Intensitäten der Ru(II)-1O- und der Ru(II)-2O-Linien langsam ab. Nach diesem Tempersschritt ist bereits eine intensive Ru(I)-2O-Linie zu beobachten. Dies weist auf eine partielle Desorption des chemisorbierten Oberflächensauerstoffs hin. Wird weiter Sauerstoff desorbiert (Heizen auf 875 K, unten), läßt sich das aus der Literatur bekannte Spektrum einer mit 0.75 bis 1 MLE bedeckten Oberfläche beobachten [78]. Die ebenfalls beobachtete LEED-(2x2)-3O-Überstruktur bestätigt dies. Das Spektrum ist durch einen Restanteil an ein- und zweifach koordiniertem Ruthenium der zweiten Lage (Linien bei 0.58 und 0.78 eV) leicht modifiziert. Daß bei dieser verhältnismäßig geringen Temperatur bereits fast der gesamte Sauerstoff aus dem oberflächennahen Bereich desorbiert ist, erklärt sich durch die geringe Aufheizrate während der Desorption ( $< 1$  K/s), die dadurch bereits bei niedrigeren Temperaturen einsetzt.

Aus den TD-Experimenten wurde gefolgert, daß die Desorption über  $\beta$  so lange erfolgen kann, wie eine genügend hohe Sauerstoffdichte zumindest zwischen der ersten und zweiten Rutheniumlage existiert. Diese Voraussetzung ist nach dem Heizen auf 750 K gegeben. Bei Temperaturen ab 825 K zeigt sich ein deutlicher Ordnungseffekt der Oberfläche. Dies wird ersichtlich bei Betrachtung der Linienbreiten. Diese nehmen nach dem Heizen auf 825 K auf Werte, vergleichbar mit den Anpassungen der mit 1 MLE bedeckten Oberflächen ab, was auf definiertere Bindungsplätze schließen läßt. Durch Gitterverzerrungen verursachte, weniger definierte Bindungen werden, bedingt durch den abnehmenden Sauerstoffgehalt und die abnehmende Aufweitung

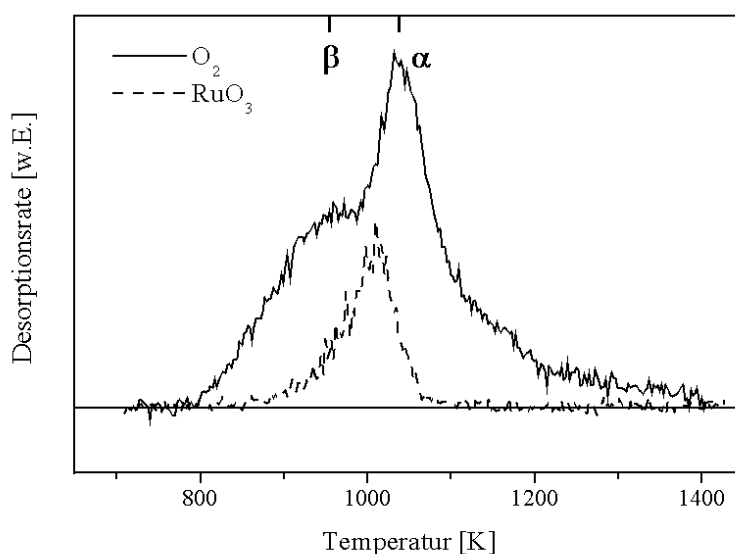


Abbildung 7.10:  $RuO_3$ - und  $O_2$ -Desorption einer zu  $10^{11}$  L bei  $T_P = 425$  K exponierten glatten Oberfläche.

des Gitters, nun nicht mehr besetzt. In diesem Temperaturbereich setzt auch die Desorption über Peak  $\beta$  ein. Mit den Änderungen in den Bindungsverhältnissen durch die Sauerstoffanreicherungen in Oberflächennähe kann nun ein weiterer Effekt erklärt werden. Die Desorption der hohen Sauerstoffkonzentrationen in oberflächennähe erfolgt in erster Linie über  $O_2$ -Moleküle. Jedoch kann dabei die Bildung von Rutheniumoxidkomplexen während des Heizens nicht ausgeschlossen werden. Für die Bildung solcher Komplexe spricht die zusätzliche Desorption von  $RuO_3$  [15]. Die in Abb. 7.10 gezeigten  $RuO_3$ - und  $O_2$ -Spektren wurden jeweils nach einer Präparation einer glatten Oberfläche mit  $10^{12}$  L  $O_2$  bei einer Temperatur von 425 K aufgenommen. Unter diesen Präparationsbedingungen kann eine Bildung von  $RuO_2(110)$ -Volumenoxiden ausgeschlossen werden. Die Desorption von  $RuO_3$ -Komplexen erfolgt bei einer Desorptionstemperatur von etwa 1010 K, wobei die Desorption über Peak  $\beta$  schon deutlich abnimmt und die Desorption über  $\alpha$  gerade einsetzt. Demzufolge ist die Desorption der Komplexe offenbar eng mit der hohen Sauerstoffkonzentration verknüpft. Bei der Präparation ist eine merkliche Intensität erst ab Bedeckungen von etwa 1.5 MLE meßbar, d.h. es muß eine größere Menge Sauerstoff in der Oberfläche vorhanden sein. Die Desorptionstemperatur der Oxidkomplexe ändert sich auch mit zunehmendem Sauerstoffgehalt nicht.

# Kapitel 8

## Übergang zu Oxiden

### 8.1 Keimbildung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Bildung von nichtoxidischen Sauerstoffphasen in der Ru(0001)-Oberfläche unter LT-Bedingungen charakterisiert und von den Oxidphasen der HT-Präparationen abgegrenzt. Aus den vorgestellten Experimenten ist zu entnehmen, daß bei Temperaturen von weniger als 575 K und Expositionen von  $10^{11}$  L noch keine Volumenoxidbildung einsetzt [15]. Dem gegenüber steht eine großflächige Oxidbildung bei Temperaturen von wenig mehr als 600 K und verhältnismäßig geringen Expositionen ab  $\approx 10^5$  L [22], [28], ([18]). Um Aufschlüsse über eine Oxidkeimbildung im dazwischenliegenden Bereich zu gewinnen, wurden Probenoberflächen bei Temperaturen zwischen 500 und 625 K in kleinen Temperaturschritten hohen Expositionen von mehr als  $10^{11}$  L ausgesetzt und mit XPS, LEED und TDS untersucht.

Aufgrund charakteristischer Emissionslinien für  $RuO_2$  bei  $E_B = 0.63$  bzw.  $0.3$  eV sollte die Bildung von lateral ausgedehnten Oxidomänen mit SPEM gut nachzuweisen sein. In Abb. 8.1 werden drei XP-Spektren einer glatten Oberfläche gezeigt ( $h\nu = 450$  eV; mittlere Informationstiefe etwa 5 Å). Das obere Spektrum wurde nach einer Exposition von  $5 * 10^{11}$  L ( $T_P = 500$  K) aufgenommen. Die Anpassung mit Linien nach dem Koordinationskonzept liefert die bekannten Bindungsenergien der Emissionslinien bei 0.39 (grau), 0.53 (rot), 0.75 (orange), 0.96 (hellgrau) und 1.36 eV (blau). Das Spektrum entspricht qualitativ den in Abb. 7.5 und 7.6 gezeigten Spektren ( $T_P = 425$  bzw. 475 K) einer stark mit nichtoxidischem Sauerstoff angereicherten Oberfläche. Auffällig ist, im Vergleich zu den bei niedrigeren Temperaturen präparierten Oberflächen, die schwächere Volumenlinie. Hier läßt sich noch einmal der Zusammenhang zwischen aufgenommener Sauerstoffmenge und Präpara-

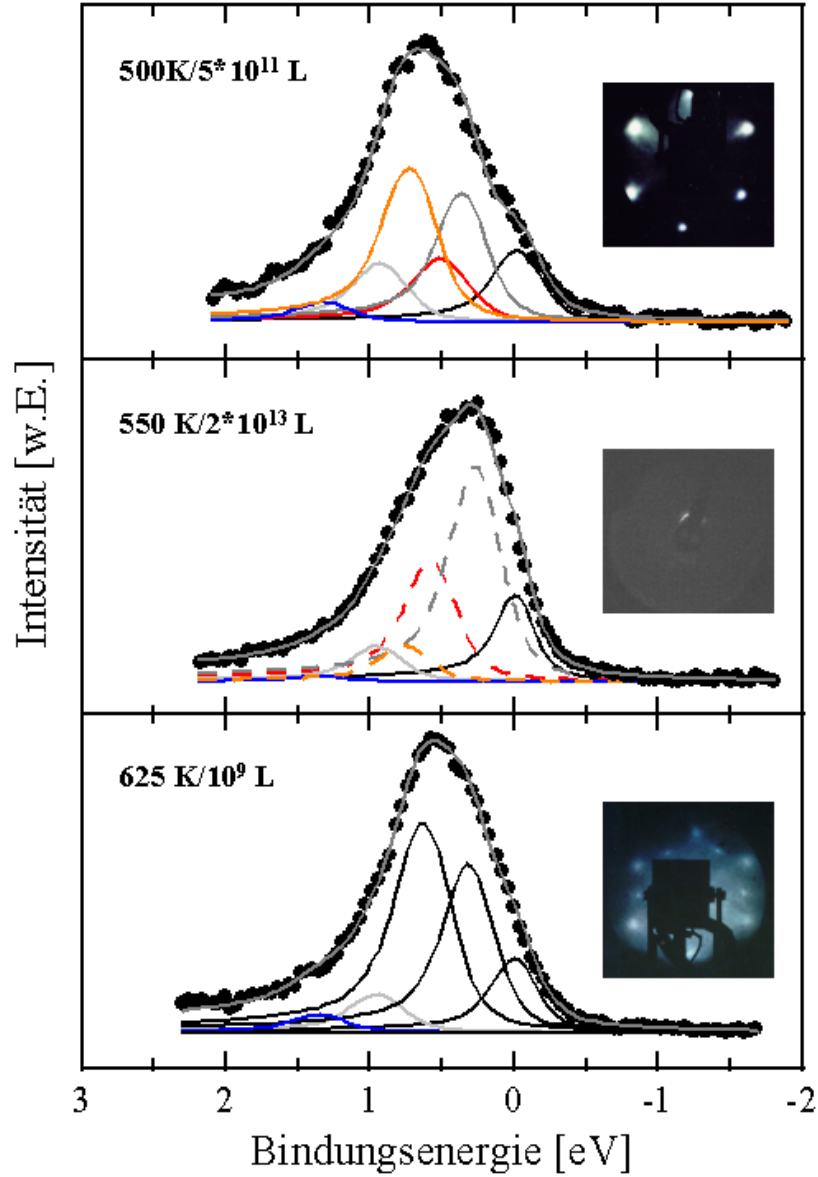


Abbildung 8.1: Ru $3d_{5/2}$ -XPS-Spektren einer glatten Oberfläche nach Präparation bei verschiedenen  $T_P$  und Expositionen; die Zuordnung der Emissionslinien im mittleren Kasten ist nicht eindeutig; die Linien sind daher gestrichelt; Ru(I)-2O: grau, Ru(II)-1O: rot, Ru(II)-2O: orange, Ru(I)-3O: hellgrau, Ru(I)-4O: blau; Insets: zugehörige LEED-Beugungsbilder,  $E_K = 65 \text{ eV}$ .

tionstemperatur ablesen. Offenbar kann der Sauerstoff durch die etwas höhere Temperatur während der Präparation tiefer in den oberflächennahen Bereich diffundieren, was sich durch die Abschwächung der Volumenemissionslinie äußert. Eine Störung des Substratgitters ist dabei sehr wahrscheinlich, denn das zugehörige LEED-Bild (Inset) zeigt deutliche (1x1)-Überstruktureffekte auf einem hellen, diffusen Untergrund. Dieser Untergrund zeigt die allmähliche Störung der Oberflächenstruktur an.

Im unteren Teil von Abb. 8.1 ist das Spektrum einer bei  $T_P = 625\text{ K}$  und  $10^9\text{ L}$  präparierten Probe gezeigt. Die Anpassung dieses Spektrums nach dem Koordinationskonzept ergibt keine optimalen Übereinstimmungen. Bei Variation der Linienpositionen verbleiben zunächst schwache Anteile bei Bindungsenergien von 1.36 und 0.96 eV. Diese Emissionslinien des Ru(I)-3O bzw. Ru(I)-4O können noch nicht oxidierten Bereichen der Oberfläche zugeordnet werden. Des weiteren erhält man aus der Anpassung noch zwei weitere Linien bei 0.63 und 0.32 eV. Die Bindungsenergien dieser Linien sind typisch für geordnete  $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen. Dabei entspricht die Linie bei 0.63 eV den Bindungen zwischen Sauerstoff und Ruthenium in einer  $\text{RuO}_2(110)$ -Rutilstruktur. Die Linie bei 0.32 eV ist mit Sauerstoff unterkoordinierten Rutheniumoberflächenatomen auf dem Volumenoxid zuzuordnen [91]. Im LEED-Beugungsbild (Inset) sind neben der (1x1)-Überstruktur bereits die Überstruktureffekte des Oxids zu erkennen. An dieser Stelle muß jedoch angemerkt werden, daß die Bilder des chemischen Kontrasts (SPEM) noch keine sichtbaren Oxidstrukturen aufweisen. Die Größe der Oxiddomänen ist offenbar kleiner als die größtmögliche Auflösung der SPEM-Bilder von 120 nm. Jedoch ist in allen Spektren dieser Oxidoberfläche eine weitere, schwache Emissionslinie bei etwa 2.7 eV zu beobachten. Diese Satellitenlinie ist typisch für die Ruthenium-Oxidphase [67], [110], [61]. Bei nur wenig höheren Präparationstemperaturen, bei denen bereits großflächige Oxiddomänen gebildet werden, ist diese Linie sehr deutlich ausgeprägt und kann sogar zur Kontrastbildung in den SPEM-Bildern herangezogen werden [28].

Das Spektrum einer bei  $T_P = 550\text{ K}$  und  $2 \cdot 10^{13}\text{ L}$  präparierten Probe (Mitte) läßt sich nach dem Koordinationskonzept ebenfalls nur schwer anpassen. Bei Variation der Linienenergien erhält man in der besten Anpassung neben den Bindungsenergien von Ru(I)-3O, Ru(I)-4O und Ru(II)-2O (0.96, 1.36 und 0.77 eV) zwei weitere Linien bei 0.28 und 0.59 eV. Die Linie der einfach koordinierten Rutheniumatome der zweiten Lage scheint zur Oxidbindungsenergie von 0.64 eV zu schieben, während die Bindungsenergie der Linie des zweifach koordinierten Rutheniums der ersten Lage auf sehr niedrige Bindungsenergien schiebt. Dies deutet auf eine Umstrukturierung der Bindungsverhältnisse hin. Die Aussagekraft dieser Anpassung bleibt jedoch begrenzt, da aufgrund der schwach ausgeprägten Struktur des Spektrums

kaum Hinweise auf wirkliche Linienpositionen abgeleitet werden können. Sowohl bei Betrachtung des zugehörigen LEED-Bildes (Inset), welches nur einen hellen, diffusen Untergrund ohne jegliche Beugungsreflexe zeigt, als auch der geringen Intensität der Ru(I)-3O-Emissionslinie wird klar, daß sich die Oberfläche nach dieser Präparation auch strukturell in einer Umwandlungsphase befindet.

Weitere Hinweise auf die einsetzende Oxidkeimbildung finden sich bei der Analyse von TD-Spektren aus dem gleichen Präparationsbereich. Bisher gezeigte TD-Spektren entsprechen einem Zustand der Probenoberfläche, bei dem nach den entsprechenden LEED-Beugungsmustern eine Oxidbildung ausgeschlossen werden kann. Es werden keine der für die Oxidbildung typischen  $RuO_2$ -Überstrukturspots beobachtet. Dennoch erfolgte eine Zunahme von diffuser Streuung in Form eines erhöhten, aber unstrukturierten Untergrundes. Desweiteren setzte bei sehr hohen Expositionen eine Verschiebung des Desorptionsmaximums  $\alpha$  zu höheren Desorptionstemperaturen ein.

Da eine solche Verschiebung auf eine beginnende Oxidation hindeuten könnte, wurden die Veränderungen der TD-Spektren in Abhängigkeit von der Präparationstemperatur bei sehr großen Expositionen von  $5 \cdot 10^{13}$  L an einer glatten Oberfläche gemessen. In den in Abb. 8.2 gezeigten Spektren ist die Bildung eines weiteren Desorptionspeaks  $\gamma$  in einem sehr schmalen Präparationsbereich zwischen  $T_P = 475$  und  $550$  K zu erkennen. Das Maximum hat zunächst eine Desorptionstemperatur von etwa  $1100$  K bei  $T_P = 475$  K, wo es nur als Flanke im Desorptionspeak  $\alpha$  zu bemerken ist. Das Desorptionsmaximum verschiebt dann um ungefähr  $50$  K bei  $T_P = 525$  K, um danach im obersten Spektrum wieder zurück zu schieben ( $T_P = 550$  K). Das oberste Spektrum ist zur besseren Übersicht verkleinert dargestellt. Eine weitere Zunahme der Peakintensität von  $\gamma$  würde offensichtlich zur völligen Überdeckung der Intensitäten von  $\alpha$  und  $\beta$  und demnach zu Spektren führen, wie sie bereits für oxidierte Oberflächen im HT-Bereich gefunden wurden (Abb. 5.1; [18], [28]). Entsprechend liegt die Zuordnung des Desorptionspeaks  $\gamma$  zu sehr frühen Bildungsstadien von  $RuO_2$ -Keimen nahe. Diese wachsen wahrscheinlich bei höheren  $T_P$  und/oder größerer Exposition solange, bis schließlich die Desorption von Volumenoxiden dominiert.

Eine passende Signatur für den Nachweis von  $RuO_2$  auf dem Substrat ist die Detektion von  $RuO_3$ -Fragmenten in TD-Messungen [15], [83], [84]. Beim thermischen Zerfall von Oxiddomänen wird ein kleiner Teil des Oxids, neben anderen, in Form von  $RuO_3$ -Komplexen desorbiert. Aus diesem Grunde wurden die Oberflächen entsprechend den Drei-Peak-Spektren in Abb. 8.2 präpariert und die  $RuO_3$ -Desorption (Abb. 8.3) gemessen. Zum besseren Vergleich sind die  $O_2$ - und  $RuO_3$ -Spektren übereinander dargestellt, wobei die Intensität der  $RuO_3$  vergrößert dargestellt ist ( $\approx \cdot 5$ ). Die  $RuO_3$ -Peaks sind mit  $\delta$



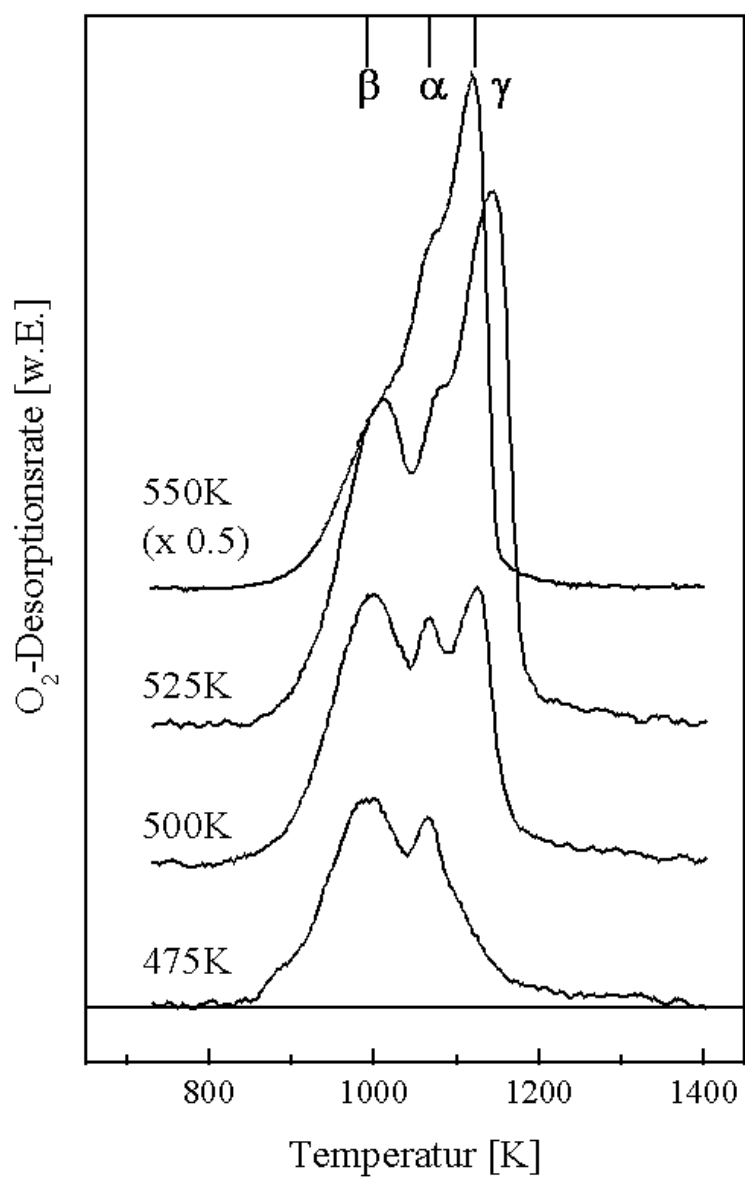


Abbildung 8.2:  $O_2$ -Desorption nach Präparation einer glatten Oberfläche mit einer Exposition von  $5 \cdot 10^{13} L$  bei  $T_P = 475, 500, 525$  und  $550 K$ .

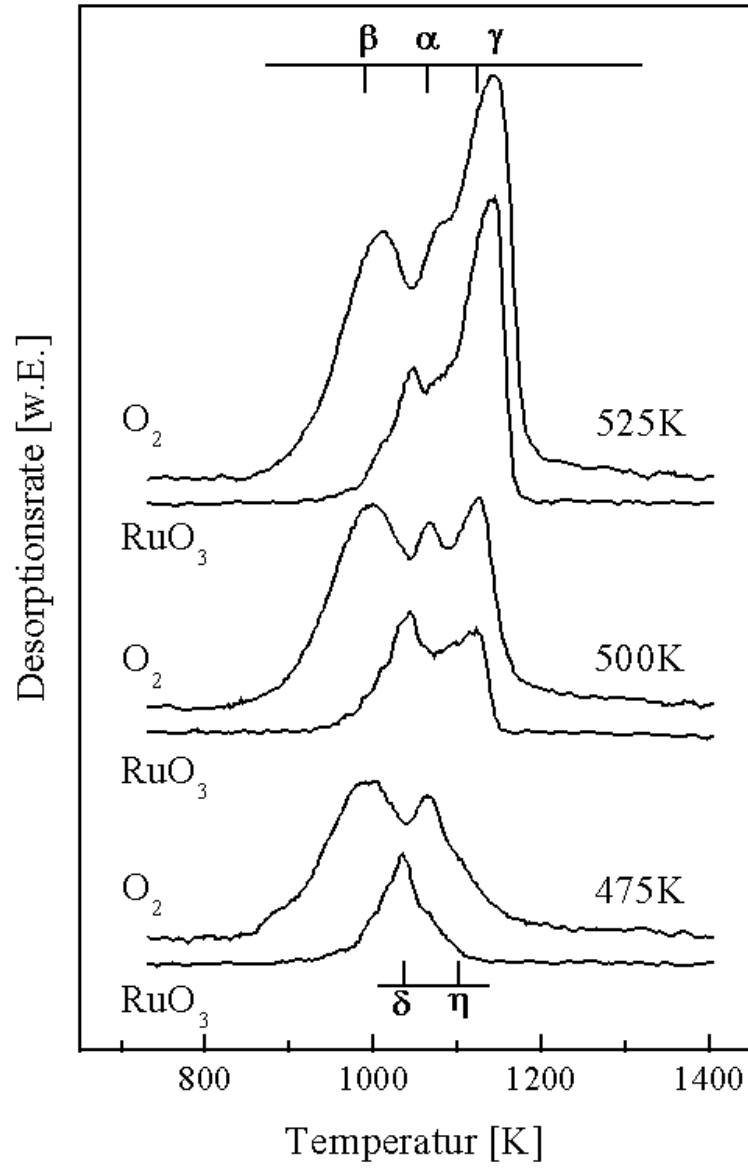


Abbildung 8.3: Vergleich der Entwicklung der  $O_2$ - und  $RuO_3$ -Desorption bei jeweils gleichen Expositionen von  $5 \cdot 10^{13} \text{ L } O_2$  bei  $T_P = 475, 500$  und  $525 \text{ K}$ .

und  $\eta$  bezeichnet. Während der  $RuO_3$ -Peak  $\delta$  immer in einem Temperaturbereich zwischen 1020 und 1030 K desorbiert, verschiebt die Desorptionstemperatur des  $RuO_3$ -Peaks  $\eta$  mit zunehmender Präparationstemperatur parallel zu der des  $O_2$ -Desorptionsmaximums  $\gamma$ . Die offensichtlich identisch verlaufende Entwicklung von Desorptionstemperatur und Intensitätsänderung der Peaks  $\gamma$  und  $\eta$  in den  $O_2$ - bzw. den  $RuO_3$ -Spektren unterstreicht die Zuordnung von Peak  $\gamma$  zur Bildung von  $RuO_2$ -Keimen. Das zweite  $RuO_3$ -Maximum ( $\delta$ ) an der Hochtemperaturflanke von  $\beta$  wurde bereits in Abb. 7.10 bei der Desorption von großen Mengen nichtoxidischem Sauerstoff beobachtet und konnte einer dynamischen Bildung von Oxidkomplexen während des Heizens bei der TDS-Messung zugeordnet werden.

Im Gegensatz zur Gestalt der TD-Maxima von größtenteils oxidierten Oberflächen ist der den  $RuO_2$ -Keimen zugeordnete Desorptionspeak  $\gamma$  eher schmal, was auf einen definiert ablaufenden Prozess hindeutet. Nach der oben gegebenen Interpretation kann diese Peakform darauf zurückgeführt werden, daß alle Oxidkeime im wesentlichen in der gleichen Größe vorliegen, im besonderen in den sehr frühen Stadien, wie sie hier präpariert wurden. Bei stärkerer Oxidation können die Oxidkeime, und damit einhergehend auch ihre Größenverteilung, stärker wachsen. Die entsprechenden TD-Maxima werden dadurch ebenfalls verbreitert. Das Maximum verschiebt sich mit dem Übergang von Oxidkeimen zu Oxidinseln zu etwas geringeren Desorptionstemperaturen. Dieser Zusammenhang schafft den Übergang zu den aus der Literatur bekannten TD-Spektren teilweise und ganz geschlossener Oxidflächen [18]. Die theoretischen Arbeiten von Reuter et al. über die Bildung von Rutheniumoxiden sagen die energetisch bevorzugte Bildung von  $RuO_2(110)$  unter idealen Bedingungen ab einem Sauerstoffgehalt ab 4 MLE voraus [104], [103]. Dabei kommt es zu massiven Umstrukturierungen der Oberfläche. Die postulierte Sauerstoffmenge stimmt sehr gut mit den experimentell ermittelten Bedeckungen überein. In allen TD-Spektren, in denen die Peaks  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  bereits gut voneinander abzugrenzen sind, hat die eingebrachte Gesamtsauerstoffmenge einen Wert von etwa 4 MLE. Dementsprechend signalisiert das Auftauchen von Peak  $\gamma$  in den TD-Spektren die energetisch bevorzugte Bildung von Oxidkeimen unter massiver Umstrukturierung der Oberfläche, wie sich aus den diffusen LEED-Beugungsbildern ablesen läßt. Die Temperatur der Probe spielt dabei offensichtlich die wichtigere Rolle. Je höher die Temperatur, um so leichter kann Sauerstoff aufgenommen und in eine oxidische Struktur eingebunden werden. Bei sehr hohen Expositionen läuft die Bildung von Oxiden wesentlich langsamer ab. Die oxidfreie Aufnahme von Sauerstoff in eine glatte Oberfläche wird also begrenzt durch die allmähliche Bildung von Oxidkeimen, die ihrerseits der Bildung von  $RuO_2(110)$ -Oxiddomänen vorangeht [15].

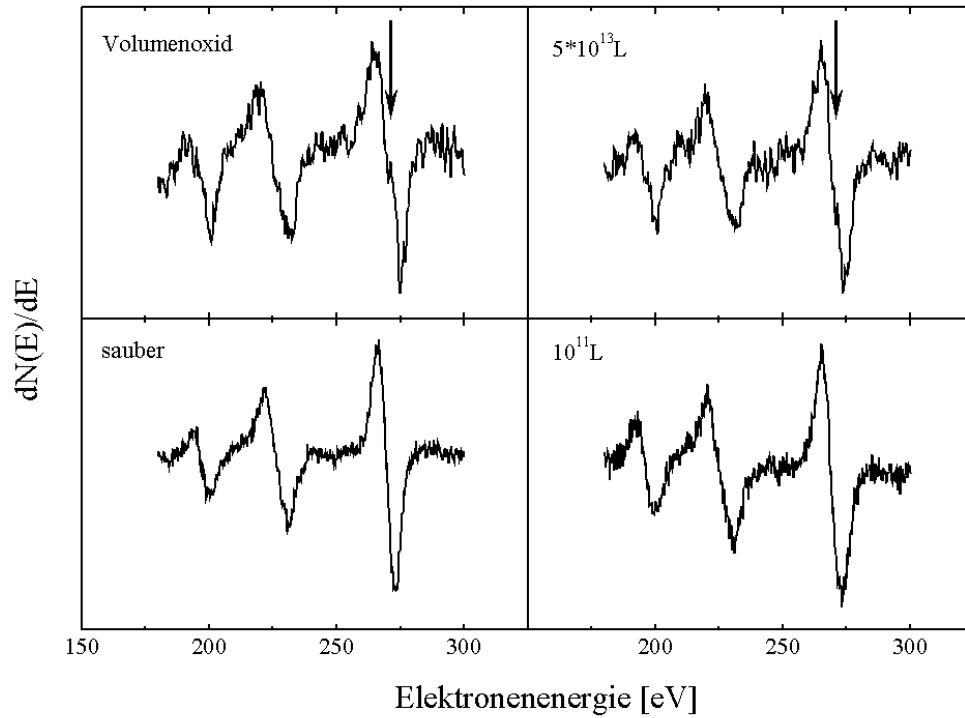


Abbildung 8.4: Vergleich eines Ru-MNN-Augerspektrums einer sauberen Oberfläche (links unten) mit denen nach verschiedenen Sauerstoffexpositionen bei  $T_P = 500$  (rechts) bzw.  $750 K$  (links oben).

Einen weiteren Hinweis auf die Präparationsbedingungen für die Bildung von Oxidkeimen und den Übergang zu Volumenoxiden liefern die Augerspektren der Ru(0001)-Oberfläche. In Abb. 8.4 (unten links) ist das Spektrum der intensivsten Ru-MNN-Augerlinien einer sauberen, glatten Ru(0001)-Oberfläche abgebildet. Man erkennt drei Linien bei 273, 231 und 200 eV mit einem typischen, sehr symmetrischen Linienprofil. Das Spektrum ändert sich deutlich nach Bildung einer dicken Oxidschicht auf der Oberfläche (Exposition  $10^{11} L O_2$  bei  $T_P = 750 K$ ). Die Energien der Linien verschieben sich auf 274.5, 232 und 200.5 eV (oben links). Des weiteren ist eine Aufspaltung aller drei Augerlinien mit Nebenmaxima bei 270 (Pfeil), 226 und 198 eV zu beobachten. Die Aufspaltung und Verschiebung von Augerlinien bei Änderung der Oberflächenzusammensetzung ist ein bekanntes Phänomen und wird z. B. bei der Deposition von Gold auf Silizium beobachtet [77]. Aber auch bei Oxidation kann es zu einer Aufspaltung und Verschiebung kommen, wie anhand der Fe-MVV-Linien von dünnen Eisenschichten auf Kupfer und

der Cu-*LMM*-Linien bei dünnen Kupferschichten auf Palladium nachgewiesen wurde [109], [130]. Entsprechend stellt sowohl die Aufspaltung als auch die Linienverschiebung der Ru-*MNN*-Linien ein qualitatives Maß für den Oxidationsgrad der Oberfläche dar. Bei Exposition von Sauerstoff auf eine saubere, glatte Ru(0001)-Oberfläche im LT-Bereich (hier  $T_P = 500\text{ K}$ ,  $O_2$ -Exposition  $10^{11}\text{ L}$ ) wird zunächst nur die Intensität der Augerlinien in Abhängigkeit von der aufgenommenen Sauerstoffmenge reduziert (unten rechts). Die kinetische Energie der Linien ändert sich dabei nicht. Erst bei sehr hohen Sauerstoffexpositionen von etwa  $5 \cdot 10^{13}\text{ L}$  ( $T_P = 500\text{ K}$ ) ist bei allen drei Augerlinien eine Verschiebung auf 274, 231.5 und 200 eV zu erkennen. Diese Werte liegen etwas unter den Verschiebungen der oxidierten Oberfläche. Auch die Aufspaltung der Linien ist zu beobachten (Pfeil), jedoch weniger ausgeprägt als im Falle der Volumenoxidoberfläche. Offensichtlich bilden sich bei einem genügend hohen Sauerstoffgehalt Oxidkeime. Diese haben aber vermutlich noch nicht dieselben strukturellen Eigenschaften wie ein Volumenoxid, wie sich an der geringeren Aufspaltung und der noch nicht abgeschlossenen Verschiebung der Augerlinien ablesen läßt. Dieses Ergebnis korreliert mit dem Auftreten des Desorptionsmaximums  $\gamma$  unter den gleichen Präparationsbedingungen.

Die merkliche Bildung von Oxidkeimen kann mit diskutierten Ergebnissen auf einen Bereich zwischen etwa  $T_P = 550$  und  $600\text{ K}$  bei hohen Expositionen eingegrenzt werden. Ein ähnliches Verhalten der Temperaturabhängigkeit der Oxidation wurde bei  $RuO_xH_y$ -Systemen beobachtet. Dieses sogenannte hydratisierte Rutheniumoxid ist amorph und bildet lokal, abhängig vom Wassergehalt, vorwiegend eine oktahedrische  $RuO_6$ -Struktur mit dazwischenliegenden Wassermolekülen [93]. **Selective Area Electron Diffraction-Experimente (SAED)** an dem System zeigen einen größeren mittleren Ru-Ru Abstand als bei  $RuO_2$  in der Rutilstruktur [147]. Ein Übergang dieses amorphen, sauerstoffreichen Oxidvorläufers zu kristallinem Oxid kann durch Tempern erreicht werden, bei dem auch der Wasseranteil verdampft. Wie bei den Präparationen auf der Ru(0001)-Oberfläche ergibt sich dabei in Experimenten sowohl mit SAED als auch mit der genaueren **Differential Scanning Calometry (DSC)** eine kritische Übergangstemperatur zwischen etwa 550 und 625 K [147], [82]. Der strukturelle Ausgangszustand der oben beschriebenen nichtoxidischen Sauerstoffphasen an der Ru(0001)-Oberfläche und der sogenannten hydratisierten Rutheniumoxide erscheint sehr ähnlich. Beide Systeme sind durch große Einlagerungen von Sauerstoff bzw. Sauerstoff und Wasser ohne langreichweitige Ordnung. Erst die Aktivierung durch eine erhöhte Temperatur von etwa 600 K ermöglicht eine Umordnung in ein  $RuO_2$ -Volumenoxid.

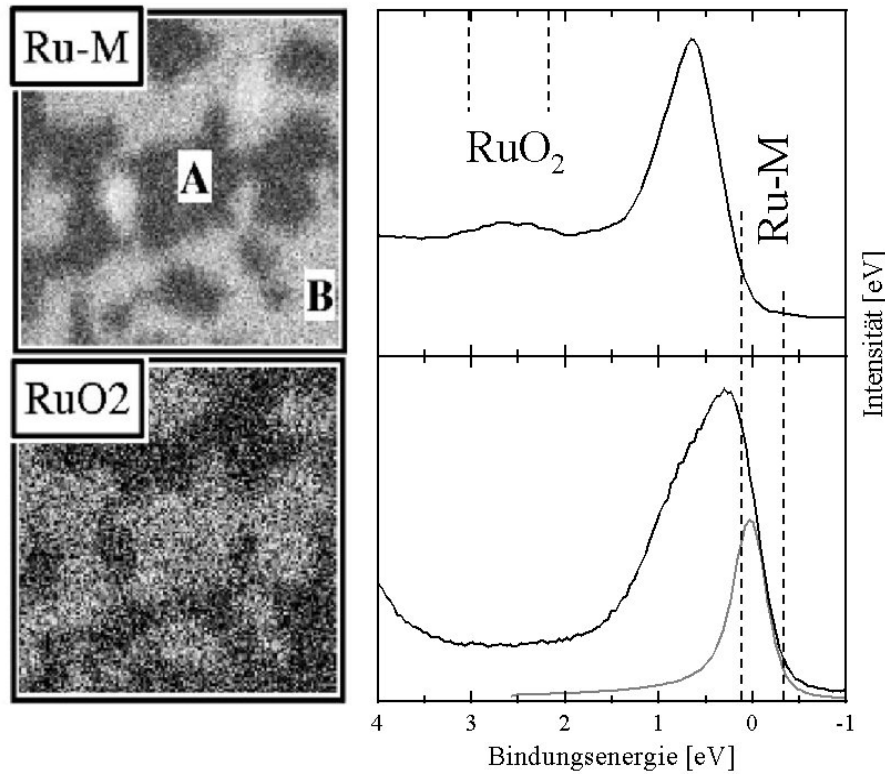


Abbildung 8.5: Gegenüberstellung des chemischen Kontrasts und der zugehörigen XP-Spektren einer stark oxidierten Oberfläche.

## 8.2 Subsurface vs. Oxide

Zur Vervollständigung des Überblicks über die Sauerstoff-Ruthenium-Phasen sei noch kurz auf die Bildung von lateral ausgedehnten  $RuO_2(110)$ -Oxidomänen eingegangen. In Abb. 8.5 illustrieren zwei Bilder ( $13 \times 13 \mu m$ , links) die laterale Verteilung der Oxidphasen. Die Oxidationsbedingungen waren  $T_P = 775 K$  bei einer Sauerstoffexposition von  $10^5 L$ . Die Bilder entsprechen jeweils einem bestimmten Energiefenster für die von der Probe emittierten Photoelektronen, angezeigt durch die in gestrichelte Linien gefaßten Bereiche in den rechts aufgeführten  $Ru3d$ -Spektren. Die Spektren wurden mit einer Anregungsenergie von  $584 eV$  sowohl außer- als auch innerhalb der Oxidinseln aufgenommen (B bzw. A im obersten Bild). Die Ru-Übersicht (oberes Bild), Ru-M, skizziert die  $Ru3d5/2$ -Emission für Ru-Volumenatome mit einer Bindungsenergie von  $280.1 eV$ . Das für die Bildaufnahme benutzte Energiefenster deckt in diesem Fall den unteren Energiebereich der  $Ru3d5/2$ -

Komponente ab (gestrichelte Linien, Spektrum unten rechts). Die Emissionslinie ist als durchgezogene, graue Linie eingezeichnet. Das Spektrum aus den hellen Bereichen der Oberfläche ähnelt in seiner Form dem Spektrum einer mit sehr hohen Expositionen präparierten, ungeordneten Oberfläche (Abb. 8.1, Mitte). Die Anpassung eines solchen Spektrums deutete bereits durch verschobene Ru(I)-2O- und Ru(II)-1O-Linien die Bildung von Oxiden an. Analog kann auch das hier vorliegende Spektrum angepaßt werden. Insbesondere findet sich hier nur ein geringer Beitrag der Emissionslinie bei  $0.96\text{ eV}$ , Ru(I)-3O. In den hellen Bereichen zwischen den Oxidomänen sind also offenbar bereits größere Mengen Sauerstoff in den oberflächennahen Bereich eingebracht worden. Dadurch wird die Struktur der obersten Rutheniumlage so stark gestört, daß keine eigentliche Chemisorptionslage mehr existiert. Insofern kann eine Koexistenz von Bereichen mit *ausschließlich* in einer p(1x1)-Überstruktur von chemisorbiertem Sauerstoff und Oxidomänen [66] nicht bestätigt werden.

Für die Abbildung der  $RuO_2$ -Phase (Bild  $RuO_2$ , unten links) wurde das Energiefenster auf die breite Satellitenlinie bei etwa  $E_B = 2.7\text{ eV}$  gesetzt. Wie bereits erwähnt, ist diese Satellitenlinie immer in Spektren von  $RuO_2$ -Volumenoxiden zu finden und gut aufzulösen. Erwartungsgemäß erscheinen die  $RuO_2$ -Domänen im Ru-M-Bild dunkel und im  $RuO_2$ -Bild hell. Der Kontrastmechanismus des  $RuO_2$ -Bildes wird also ausschließlich von der Emission der Oxidphase dominiert. Die Helligkeitsverteilung des Ru-M-Bildes ist dazu invertiert und durch die Ru3d-Emission des metallischen Rutheniumsubstrats abgeschwächt. Bei Überschreiten einer Oxidschichtdicke von etwa  $9\text{ Å}$  verschwinden die Beiträge der metallischen Ru-Volumenlinie. Die gebildeten Oxidomänen sind lateral stark ausgedehnt und bedecken mehr als die Hälfte des gesamten Bildes. Bei hohen Präparationstemperaturen ist die Bildung solcher auch in der Tiefe stark ausgedehnten Domänen typisch [28].

Auch bei niedrigeren Oxidationstemperaturen ist die Bildung von größeren Oxidomänen zu beobachten. Offenbar ist deren Größe jedoch nicht allein von der Präparationstemperatur, sondern auch von der Exposition abhängig. Abb. 8.6 zeigt den chemischen Kontrast von drei bei  $T_P = 675\text{ K}$  und  $10^{-3}\text{ mbar}$  präparierten Oberflächen, wobei die Expositionszeit 33, 66 und  $133\text{ s}$  betrug (von oben nach unten, Bildgröße  $64 * 64\text{ }\mu\text{m}$ , Pixelgröße  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ). Die Größe der Oxidomänen steigt mit zunehmender Exposition. Im frühen Stadium (oben) beträgt die Keimgröße z. T. weniger als  $300\text{ nm}$ , was in Bildern höherer Auflösung festzustellen ist [28]. Oxidkeime noch kleinerer Ausdehnung sind in den Bildern des chemischen Kontrasts wegen der begrenzten Auflösung praktisch nicht nachzuweisen. Die Bildung der Oxidomänen ist möglicherweise an Defekte gekoppelt. Darauf deutet zum einen die unregelmäßige Verteilung der Domänen hin, zum anderen ist die in Defekte

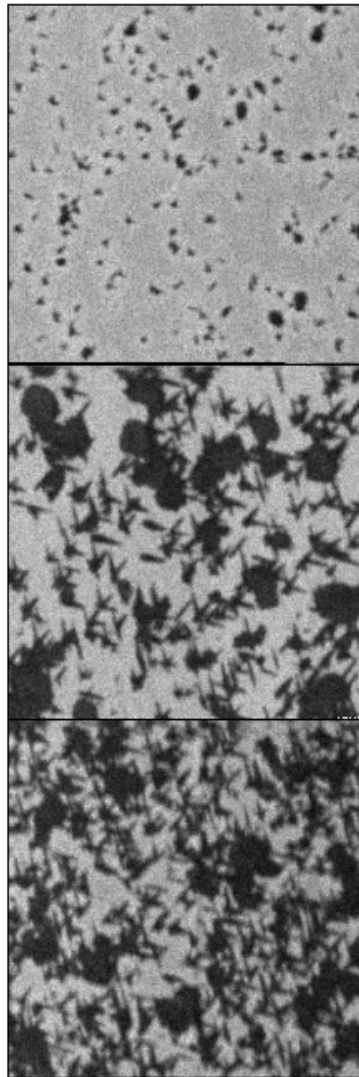


Abbildung 8.6: Oxiddomänenwachstum im chemischen Kontrast.



eingebraachte Sauerstoffmenge lokal sicherlich höher als in glatten Bereichen der Oberfläche. Eine letzliche Zuordnung des Domänenwachstums zu Defekten muß jedoch anderen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Bei hoher Exposition (unten) wird die Oberfläche durch einen großen Anteil sehr dunkler, großer Oxidflecken bestimmt. Diese Flecken ähneln in ihrer Ausdehnung und Dicke denen bei hohen Präparationstemperaturen gebildeten Oxiddomänen. Sie sind ein typisches Merkmal einer bereits fortgeschrittenen Oxidation der Oberfläche. Bemerkenswert ist das Oxidwachstum im mittleren Bild. Die Oxidation der Oberfläche ist charakterisiert durch lange Streifen, die entlang der kristallographischen Achsen [010] bzw. [100] wachsen und auch noch bei höheren Expositionen zu beobachten sind (unten). Die Streifen sind gewöhnlich mit einem runden Oxidfleck mit einer Größe von etwa  $1\text{-}1.5\ \mu\text{m}$  verbunden, welcher sich bereits bei geringeren Expositionen bildet (oben). Die hier vorgestellten verschiedenen Oxidationsstufen sind auch in Abhängigkeit von der Präparationstemperatur zu beobachten [28]. Alle in den verschiedenen Übersichtsbildern gefundenen Merkmale stimmen mit den in kürzlich durchgeführten PEEM-Messungen gefundenen Mustern überein und belegen die dort getroffene Zuordnung zu Oxiddomänen [22], [21].

# Kapitel 9

## Schlußfolgerungen

### 9.1 Zustandsdiagramm

Zusammenfassend ist in Abb. 9.1 auf der Basis aller mit TDS, LEED, UPS, AES und XPS erzielten Ergebnisse eine Übersicht über die Zustände nach der Präparation als Diagramm  $O_2 - Exposition$  über  $T_P$  einer glatten Ru(0001)-Oberfläche für  $t_P = 133\text{ s}$  gegeben. Nach TDS- und UPS-Messungen unterscheidbare Zustände sind in verschiedenen Grautönen wiedergegeben. Alle mit XPS vorgenommenen Messungen sind als Quadrate eingetragen. Zur besseren Einordnung sind einige Ru $3d5/2$ -XP-Spektren an der Stelle ihrer Präparationsparameter in das Zustandsdiagramm eingetragen.

Über den gesamten gezeigten Temperaturbereich wird im unteren Teil des Diagramms auf der Probenoberfläche nur chemisorbierter Sauerstoff beobachtet (Bereich **a** für Adsorption). Die XP-Spektren weisen, je nach Exposition, die typischen Bindungsenergien von Ru(I)-2O und Ru(I)-3O bei 0.39 und 0.96 eV auf [78]. Die Sättigung der Chemisorptionslage erfolgt bei Temperaturen von mehr als 450 K bereits bei Expositionen zwischen  $5 \cdot 10^4$  und  $5 \cdot 10^5\text{ L}$ . Bei niedrigeren Temperaturen wird diese Sättigung erst bei wesentlich höheren Expositionen erreicht, z. B. bei Raumtemperatur bei einer Exposition von etwa  $10^{10}\text{ L}$ . In den XP-Spektren ist die Sättigung gekennzeichnet durch eine intensive Ru(I)-3O-Emissionslinie bei 0.96 eV. Der gesamte zentrale Präparationsbereich wird dominiert von der Sauerstoffaufnahme in die Oberfläche. Hier entwickelt sich sowohl das Desorptionsmaximum  $\alpha$  (Bereich **a** +  $\alpha$ ) als auch  $\beta$  (**a** +  $\alpha$  +  $\beta$ ). Der Gesamtsauerstoffgehalt steigt dabei von 1 bis etwa 1.5 MLE für  $\alpha$  bzw. 1.5 bis etwa 3 MLE für  $\beta$  an. Eine klare Trennung zwischen der Präparation einer gesättigten Chemisorptionslage und der Aufnahme von Sauerstoff in den oberflächennahen Bereich ist mit der XP-Spektroskopie nicht möglich. Vielmehr werden bereits bei Exposi-

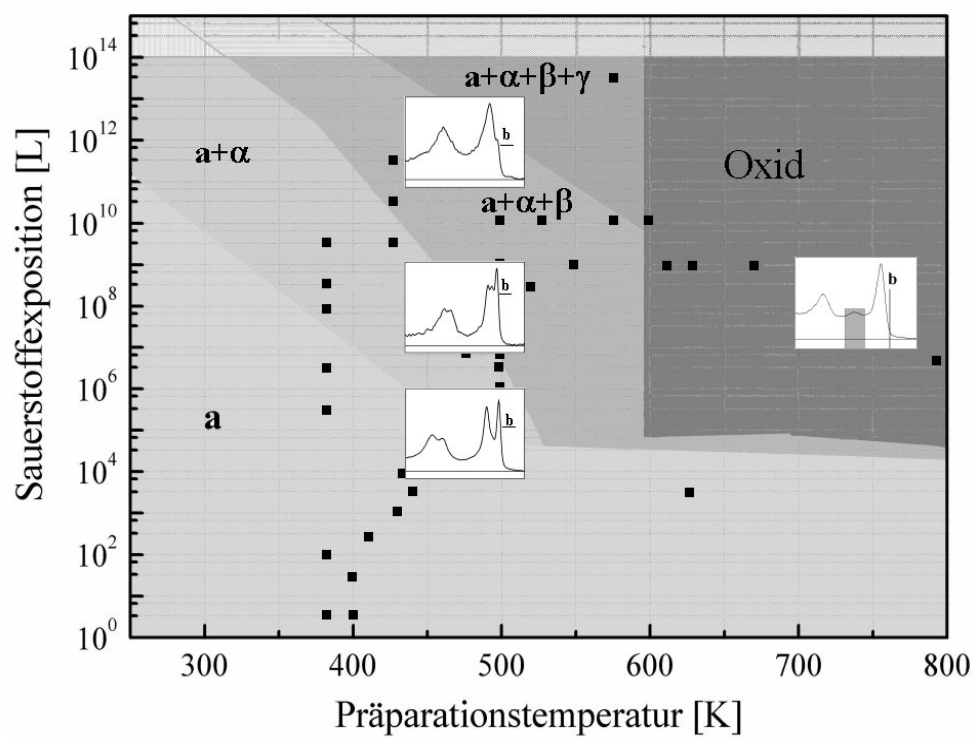


Abbildung 9.1: Zustandsdiagramm der glatten Ru(0001)-Oberfläche für Präparation im LT- und HT-Bereich.

tionen, die nach Kalibration durch TD-Spektren einer Bedeckung von etwa 1 *MLE* entsprechen, lokal Zustände von ein- bzw. -zweifach koordinierten Rutheniumatomen der zweiten Lage beobachtet [12].

Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der Oberfläche durch die Aufnahme über Oberflächendefekte und die Chemisorptionslage werden bei hohen Expositionen von mehr als  $10^{11}$  *L* XP-Spektren mit einer breiten Verteilung von Beiträgen von mehrfach mit Sauerstoff koordinierten Atomen der ersten und zweiten Rutheniumlage gemessen. Die Spektren spiegeln die Diffusion des Sauerstoffs auch in tiefere Lagen wieder, wie an der verminderten Intensität der Volumenlinie abzulesen ist [12].

Bei sehr hohen Sauerstoffexpositionen von mehr als  $10^{13}$  *L* und Präparationstemperaturen knapp unterhalb von 600 *K* ist die Oberfläche ungeordnet, und die LEED-Beugungsbilder sowie die TD- und AE-Spektren deuten bereits die Umstrukturierung der Oberfläche bzw. die Bildung von Oxidkeimen an ( $\alpha + \alpha + \beta + \gamma$ ). Bei Betrachtung des chemischen Kontrasts mit SPEM und der zugehörigen XP-Spektren sind in diesem Bereich jedoch noch sehr homogene Intensitätsverteilungen ohne signifikanten Hinweis auf eine großflächige Oxidbildung zu beobachten. Im Bereich oberhalb von 600 *K* setzt, auch bei geringen Expositionen, eine massive  $RuO_2(110)$ -Oxiddomänenbildung ein. Die Oxidbildung ist einerseits anhand eines breiten Desorptionsmaximums bei 1020 *K* sowie anhand von Oxidbeugungsreflexen im LEED-Bild ersichtlich. Andererseits zeigt sich die Dominanz der Oxiddomänen vor allem im chemischen Kontrast der SPEM-Bilder. Die Größe und Form der Domänen ist sowohl von der Temperatur als auch der Exposition abhängig [28]. Das charakteristische XP-Spektrum, gemessen in einer Oxiddomäne, weist eine Bindungsenergie der  $Ru3d5/2$ -Linie von 0.63 *eV* sowie eine Satellitenlinie bei etwa 2.7 *eV* auf.

## 9.2 Modell

Auf der Basis der mit Hilfe der verschiedenen Meßmethoden gewonnenen Ergebnisse wird im folgenden ein Modell der Bildung, der thermischen Umordnung und der Desorption der nicht oxidischen Sauerstoffphasen der Ru(0001)-Oberfläche erstellt.

Bei der Exposition der Ru(0001)-Oberfläche mit geringen Mengen molekularem Sauerstoff bei  $T_P < 400$  *K* bildet sich eine Adlage aus chemisorbierten Sauerstoffatomen. Diese zeigen in Abhängigkeit von der Bedeckung der Oberfläche verschiedene Überstrukturen. Bei Bedeckungen von 0.25 *MLE* findet sich eine p(2x2)-1O-, bei 0.5 *MLE* eine p(2x1)-2O- und bei 0.75 *MLE* eine p(2x2)-3O-Überstruktur (z. B. [78]). Bei der vollständigen Bedeckung

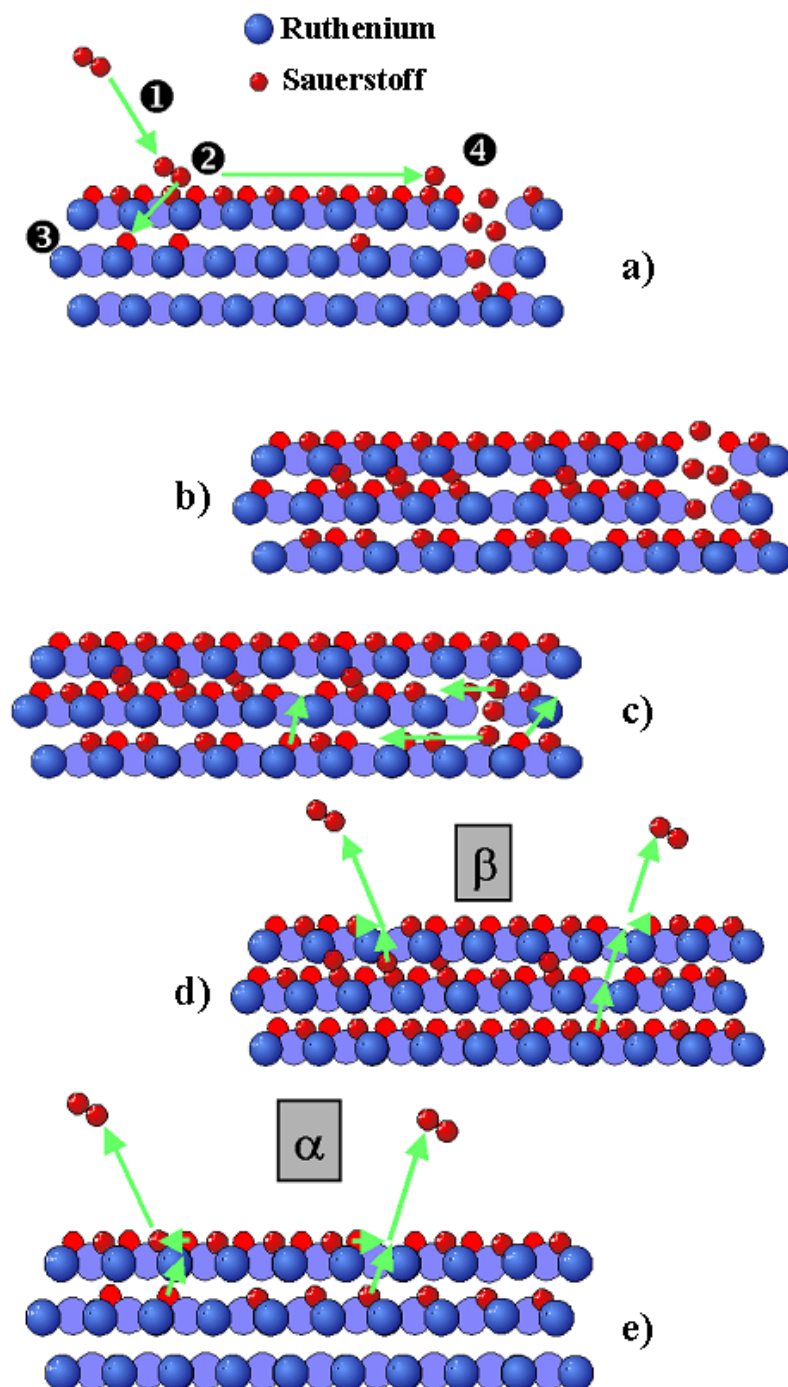


Abbildung 9.2: Kugelmodell der Sauerstoffaufnahme in die Ru(0001)-Oberfläche: a) geringe Expositionen; b) hohe Expositionen; c) Änderungen durch Tempern; d) Desorption über Peak  $\beta$ ; e) Desorption über Peak  $\alpha$ .

der ersten Rutheniumlage (1 MLE) bildet sich schließlich eine  $p(1 \times 1)$ -3O-Überstruktur aus chemisorbiertem Sauerstoff. Die Abfolge dieser Überstrukturen hat ihre Ursache in der starken repulsiven Wechselwirkung der Sauerstoffatome untereinander, die sich immer in größtmöglichem Abstand voneinander anordnen (z. B. [127]).

Eine schematische Darstellung einer Oberfläche mit dieser geschlossenen Chemisorptionslage wird in Abb. 9.2a gezeigt. Die Chemisorptionslage stellt zunächst eine Barriere für die weitere Aufnahme von Sauerstoff ins Volumen der Probe dar. Es zeigt sich jedoch, daß bei entsprechender Temperaturerhöhung auf  $T_P \geq 400\text{ K}$  oder Erhöhung der Sauerstoffexposition weiterer Sauerstoff ins Volumen aufgenommen wird. Dabei zeigt sich eine umgekehrte Kopplung zwischen Temperatur und Exposition. Je höher die Temperatur, desto niedriger ist die für die Aufnahme der gleichen Sauerstoffmenge benötigte Exposition und umgekehrt. Diese Abhängigkeit deutet auf einen diffusionsbestimmten Aufnahmeprozeß hin. Nach Bildung einer geschlossenen Chemisorptionslage trifft ein Sauerstoffmolekül auf die Oberfläche (❶), wo es eine gewisse Verweildauer haben muß. Der molekulare Precursor kann schließlich, abhängig von Proben temperatur und Exposition, in Sauerstoffatome dissoziieren (❷). Dabei ist es sehr wahrscheinlich, daß die Dissoziation an einem Defekt stattfindet (In der Abbildung ist der Ort der Dissoziation nicht festgelegt.). Die einzelnen Sauerstoffatome können auf zwei Wegen in das Volumen vordringen. Im ersten Aufnahmekanal müssen die Sauerstoffatome durch die Chemisorptions- und die erste Rutheniumlage hindurch treten. Sie besetzen dann energetisch günstige Plätze auf der zweiten Rutheniumlage (❸). Der zweite Prozeß ist abhängig von der Defektdichte auf der Oberfläche. Ein freies Sauerstoffatom kann nach der Dissoziation direkt über einen Defekt tiefer in das Volumen eindringen (❹). Für beide Prozesse ist eine gewisse Verweildauer der Sauerstoffatome auf der Chemisorptionslage anzunehmen; sie können parallel zueinander ablaufen. Der bevorzugte Prozeß ist die Aufnahme durch Oberflächendefekte. Dies zeigt sich durch die größere über den Prozeß ❹ aufgenommene Sauerstoffmenge bei erhöhter Proben temperatur oder Exposition bzw. bei Erhöhung der Defektdichte [12]. Wie sich bei der Entfaltung der XP-Spektren gezeigt hat, ist die Vervollständigung der Chemisorptionslage und die daraus resultierende Aufnahme von zusätzlichem Sauerstoff ins Volumen eher als inhomogener, lokaler Prozeß zu betrachten, bei dem in benachbarten Bereichen der Oberfläche durchaus verschiedene Stadien der relativen Bedeckung beobachtet werden können.

Bei sehr hohen Expositionen ab etwa  $10^{11}\text{ L}$  werden schließlich große Sauerstoffmengen aufgenommen. Dies ist in Abb. 9.2b dargestellt. Mit zunehmender Besetzung der zweiten Rutheniumlage steigt auch die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung von tieferen Lagen durch Diffusion des Sauerstoffs, auch

lateral, auf energetisch günstigere Plätze. Dies äußert sich vor allem durch massive Änderungen der Bindungsverhältnisse im oberflächennahen Bereich. Offenbar ist eine ein- bzw. zweifache Koordination von Rutheniumatomen tieferer Lagen mit Sauerstoff gegenüber einer höheren Koordination der oberen Lagen bevorzugt.

Die bei hohen Sauerstoffexpositionen mit Temperaturen zwischen 300 und 550  $K$  präparierten Sauerstoff/Ruthenium-Zustände der Ru(0001)-Oberfläche sind metastabil. Sie ändern sich auch nach längerer Lagerung im Vakuum bei Raumtemperatur nicht. Erst durch Erhöhen der Proben Temperaturen können Veränderungen der Zustände der Oberfläche sowohl mit TEAS und XPS als auch UPS beobachtet werden. Zum einen heilen bei Proben Temperaturen von etwa 500 bis 700  $K$  vorhandene Oberflächendefekte weitgehend aus, zum anderen diffundiert der in die Probe aufgenommene Sauerstoff in Richtung Probenoberfläche und besetzt dabei freie Plätze im oberflächennahen Bereich (Abb. 9.2c). Dies erfolgt einerseits durch Diffusion durch die Rutheniumlagen, andererseits trägt vormals in der Nähe von Defekten gebundener Sauerstoff durch laterale Diffusion im großen Maße zu einer Besetzung von leeren Plätzen bei.

Bei Erreichen einer Temperatur von etwa 800  $K$  beginnt schließlich die Desorption des gespeicherten Sauerstoffs in Form von  $O_2$ -Molekülen, was sich bei einer konstanten Heizrate von 4  $K/s$  als Desorptionspeak mit einem Maximum bei etwa 950  $K$  in TD-Spektren äußert. Bei genügend hohem Sauerstoffgehalt kann direkt auf der Oberfläche befindlicher Sauerstoff mit einem Nachbarn oder einem durch die Oberfläche tretendem Sauerstoffatom rekombinieren. Dieser, dem molekularen Precursor ähnliche, Zustand hat nur eine sehr kurze Verweildauer, so daß die  $O_2$ -Moleküle schließlich die Oberfläche verlassen. Die entstehenden freien Plätze in der Chemisorptionslage werden dabei sofort durch nachdiffundierenden Sauerstoff ersetzt (Abb. 9.2d). Die hohe Konzentration der "Subsurface"-Sauerstoffatome schwächt dabei offenbar die Stärke der Bindung der Chemisorptionslage an die erste Rutheniumlage ab. Dadurch wird eine  $O_2$ -Desorption schon bei verhältnismäßig niedrigeren Temperaturen ermöglicht. Der Umfang der Desorption ist von der gesamten in der Nähe der Oberfläche befindlichen Sauerstoffmenge abhängig. Eine Erhöhung der Sauerstoffaufnahme bei der Präparation, z. B. durch die oben erwähnte Erhöhung der Defektdichte, bewirkt somit auch eine erhöhte Desorptionsrate über diesen Kanal. Bei nur geringfügig höheren Temperaturen von etwa 1010  $K$  kann es außerdem zur Bildung und Desorption von Rutheniumoxidkomplexen kommen.

Bei Unterschreiten einer kritischen Sauerstoffkonzentration zwischen der ersten und zweiten Rutheniumlage von etwa 0.5 MLE wird nur noch eine  $O_2$ -Desorption bei einer höheren Temperatur von 1040  $K$  beobachtet. Diese

Temperatur entspricht der beim Einsetzen der Desorption der Chemisorptionslage. Die Übereinstimmung der Desorptionstemperatur kann dabei durch die stärkere Bindung des chemisorbierten Sauerstoffs an die oberste Rutheniumlage erklärt werden. Die geringe Sauerstoffmenge unterhalb der ersten Rutheniumlage kann offenbar die Stärke dieser Bindung nicht mehr merklich beeinflussen (Abb. 9.2e). Dies ist auf die abnehmende Gitterrelaxation durch die geringe Sauerstoffmenge und die mit der Temperatur zunehmende Ordnung der Oberfläche zurückzuführen. Die Desorptionstemperatur des Sauerstoffs erhöht sich entsprechend. Der Übergang zwischen thermisch niedriger und höher aktivierter Desorption ist fließend, wie sich an den dicht beieinander liegenden Desorptionsmaxima und dem Überlapp der Peakflanken ablesen läßt. Erst mit dem Erschöpfen des im Volumen gespeicherten Sauerstoffreservoirs kann desorbierender Sauerstoff der Chemisorptionslage nicht mehr ersetzt werden. Wird kein Sauerstoff aus dem "Subsurface"-Bereich mehr nachgeliefert, zeigen die entsprechenden TD-Spektren an Stelle der für  $\alpha$  und  $\beta$  beobachteten Desorption 1. Ordnung, die Merkmale der 2. Ordnung, kenntlich an der Temperaturverschiebung des Einsetzens der Desorption für die Chemisorptionslage. Für eine komplette Desorption des verbleibenden chemisorbierten Sauerstoffs sind danach noch höhere Temperaturen erforderlich.



# Literaturverzeichnis

- [1] ATANASOSKA, L. ; GRADY, W.E. ; ATANASOSKI, R.T. ; POLLAK, F.H.:  
In: *Surf. Sci.* 202 (1988), 142 S
- [2] BARALDI, A. ; LIZZIT, S. ; PAOLUCCI, G.: In: *Surf. Sci.* 457 (2000),  
L354 S
- [3] BARALDI, A. ; LIZZIT, S. ; POMELLI, G. ; KISKINOVA, M. ; ROSEI, R. ;  
HONKALA, K. ; NORSKOV, J.K.: In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), 46101  
S
- [4] BEEBY, J.L.: In: *J. Phys. C* 4 (1971), L395 S
- [5] BERG, U.: *Handbuch der Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und  
Röntgenstrahlen.* Braunschweig : O.Brümmer (Hrsg.); Vieweg Verlag,  
1980
- [6] BESOCKE, K. ; KRAHL-URBAN, B. ; WAGNER, H.: In: *Surf. Sci.* 68  
(1977), 39 S
- [7] BESSY: BESSY-Annual Report 2003 / BESSY. 2003. – Forschungs-  
bericht
- [8] [www.bessy.de](http://www.bessy.de); Detailinformationen über die einzelnen Beamlines
- [9] BESTER, G. ; FÄHNLE, M.: In: *Surf. Sci.* 497 (2002), 305 S
- [10] BLANC, M. ; KUHNKE, K. ; MARSICO, V. ; KERN, K.: In: *Surf. Sci.*  
414 (1998), L694 S
- [11] BESSY Annual Report
- [12] published Online by J. Phys. Chem.
- [13] BLUME, R. ; BÖTTCHER, A. ; CONRAD, H. ; NIEHUS, H.: *Reactivity  
of Oxide-Free Oxygen in Ru(0001).* 2004. – in Vorbereitung

- [14] BLUME, R. ; CONRAD, H. ; BÖTTCHER, A. ; NIEHUS, H.: In: *J. Phys. Chem.* 108 (2004), 14332 S. – J. Phys. Chem.
- [15] BLUME, R. ; NIEHUS, H. ; CONRAD, H. ; BÖTTCHER, A.: In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), 3871 S
- [16] BONDZIE, V.A. ; KLEBAN, P. ; DWYER, D.J.: In: *Surf. Sci.* 347 (1996), 319 S
- [17] Private Mitteilung
- [18] BÖTTCHER, A. ; CONRAD, H. ; NIEHUS, H.: In: *J. Chem. Phys.* 112 (2000), 4779 S
- [19] BÖTTCHER, A. ; CONRAD, H. ; NIEHUS, H.: In: *Surf. Sci.* 452 (2000), 125 S
- [20] BÖTTCHER, A. ; CONRAD, H. ; NIEHUS, H.: In: *Surf. Sci.* 478 (2001), 229 S
- [21] BÖTTCHER, A. ; KRENZER, B. ; CONRAD, H.: In: *Surf. Sci.* 504 (2002), 42 S
- [22] BÖTTCHER, A. ; KRENZER, B. ; CONRAD, H. ; NIEHUS, H.: In: *Surf. Sci.* 466 (2000), L811 S
- [23] BÖTTCHER, A. ; NIEHUS, H.: In: *J. Chem. Phys.* 110 (1999), 3186 S
- [24] BÖTTCHER, A. ; NIEHUS, H.: In: *Phys. Stat. Sol. A* 173 (1999), 101 S
- [25] BÖTTCHER, A. ; NIEHUS, H.: In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), 14396 S
- [26] BÖTTCHER, A. ; NIEHUS, H. ; SCHWEGEMANN, S. ; OVER, H. ; G.ERTL: In: *J. Phys. Chem.* 101 (1997), 11185 S
- [27] BÖTTCHER, A. ; ROGOZIA, M. ; NIEHUS, H. ; OVER, H. ; ERTL, G.: In: *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), 6267 S
- [28] BÖTTCHER, A. ; STARKE, U. ; CONRAD, H. ; BLUME, R. ; NIEHUS, H. ; GREGORATTI, L. ; KAULICH, B. ; BARINOV, A. ; KISKINOVA, M.: In: *J. Chem. Phys.* 117 (2002), 8104 S
- [29] BRAUN, J.: In: *Rep. Prog. Phys.* 59 (1996), 1267 S
- [30] BRONZEL, H.P. ; FISCHER, T.E.: In: *Surf. Sci.* 51 (1975), 213 S

- [31] BUATIER DE MONGEOT, F. ; SCHERER, M. ; GLEICH, B. ; KOPAZKI, E. ; BEHM, R.J.: In: *Surf. Sci.* 411 (1998), 249 S
- [32] [www.uweburghaus.de](http://www.uweburghaus.de)
- [33] BURNETT, J.W. ; BIRSACK, J.P. ; GRUEN, D.M. ; JORGENSEN, B. ; KRAUSS, A.R. ; PELLIN, M.J. ; SCHWEITZER, E.L. ; YATES, J.T. ; YOUNG, C.E.: In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988), 2064 S
- [34] BURNETT, J.W. ; PELLIN, M.J. ; CALAWAY, W.F. ; GRUEN, D.M.: In: *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989), 562 S
- [35] C. STAMPFL, M. S.: In: *Surf. Sci.* 377 (1997), 808 S
- [36] CHAN, H. ; TAKOUDIS, C. ; WEAVER, M.: In: *J. of Catalysis* 172 (1997), 336 S
- [37] CHRISTMANN, K.: *Introduction to Surface Physical Chemistry*. Darmstadt, New York : Steinkopff, Springer, 1991
- [38] CONSTANTS, Optical: *Optical Constants*. 2004. – [www.cxro.lbl.gov](http://www.cxro.lbl.gov)
- [39] DAVIS, L. ; MACDONALD, N. ; PALMBERG, P. ; RIACH, G. ; WEBER, R.: *Handbook of Auger Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1979
- [40] DONIACH, S. ; SUNJIC, M.: In: *J. Phys.* C3 (1970), 285 S
- [41] DRIESSEN-HÖLSCHER, B. ; NIGGEMANN, M.: In: *J. of Organomet. chem.* 570 (1998), 141 S
- [42] EASTMAN, D.E. ; CASHION, J.K.: In: *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971), 1520 S
- [43] EINSTEIN, A.: In: *Annalen d. Physik* 17 (1905), 132 S
- [44] ERTL, G. ; KÜPPERS, J.: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH Verlag, 1985
- [45] FANG, C.Y. ; WANG, J. ; JACOBI, K. ; ERTL, G.: In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), 10058 S
- [46] FARIAS, D. ; RIEDER, K.H.: In: *Rep. Prog. Phys.* 61 (1998), 1575 S
- [47] GIBSON, K.D. ; COLONELL, J.I. ; SIBENER, S.J.: In: *Surf. Sci.* 343 (1995), L1151 S

- [48] [www.elettra.trieste.it](http://www.elettra.trieste.it)
- [49] GSELL, M.: *Chemisorption von O mit verschiedenen Koadsorbaten auf Ru(001): Strukturbestimmung mittels LEED und STM*, TU-München, Diss., 2002
- [50] HABENSCHADEN, E. ; KÜPPERS, J.: In: *Surf. Sci.* 138 (1984), L147 S
- [51] HAGEN, J.: *Technische Katalyse-Eine Einführung*. Weinheim : VCH, 1996
- [52] HE, J.W. ; NORTON, P.R.: In: *Surf. Sci.* 204 (1988), 26 S
- [53] HE, P. ; JACOBI, K.: In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), 4751 S
- [54] HENDRIKSON, B.: *Model Catalysts in Action*, Universität Leiden, Diss., 2003
- [55] HENZLER, M. ; GÖPEL, W.: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Stuttgart : Teubner Verlag, 1991
- [56] HIRSIMÄKI, M. ; CHORKENDORFF, I.: In: *Surf. Sci.* 538 (2003), 233 S
- [57] HOFFMANN, P. ; MENZEL, D.: In: *Surf. Sci.* 152/153 (1985), 382 S
- [58] HORN-VON HOEGEN, M.: In: *Z. f. Kristallographie* 214 (1999), 1 S
- [59] HOSTER, H.: *Platin-Ruthenium-Elektroden für Methanol-Brennstoffzellen*, Uni Ulm, Diss., 2001
- [60] HOULE, F.A. ; HINSBERG, W.D.: In: *Surf. Sci.* 338 (1995), 329 S
- [61] HRBEK, J. ; VAN CAMPEN, D.G. ; MALIK, I.J.: In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995), 1409 S
- [62] HUANG, W. ; ZHAI, R. ; BAO, X.: In: *Surf. Sci.* 439 (1999), L803 S
- [63] HÜFNER, S.: *Photoelectronspectroscopy*. Berlin : Springer Verlag, 1995
- [64] HULPKE, E.: *Helium Atom Scattering from Surfaces*. Berlin : Springer Verlag, 1992
- [65] KIM, Y.D. ; OVER, H. ; KRABBES, G. ; ERTL, G.: In: *Topics in Cat.* 14 (2001), 95 S
- [66] KIM, Y.D. ; SEITSONEN, A.P. ; OVER, H.: In: *Surf. Sci.* 465 (2000), 1 S

- [67] KIM, Y.J. ; GAO, Y. ; CHAMBERS, S.A.: In: *Appl. Surf. Sci.* 120 (1997), 250 S
- [68] KING, D.A.: In: *Surf. Sci.* 47 (1975), 384 S
- [69] KIS, A. ; KISS, J. ; SOLYMOSI, F.: In: *Surf. Sci.* 459 (2000), 149 S
- [70] KISKINOVA, M. ; MARSI, E. ; FABRIZIO, M. D. ; GENTILI, M.: In: *Surf. Sci. Lett.* 6 (1999), 265 S
- [71] KOSTOV, K.L. ; GSELL, M. ; JAKOB, P. ; MORITZ, T. ; W.WIDDRA ; MENZEL, D.: In: *Surf. Sci.* 394 (1997), L138 S
- [72] KRAVCHUK, T. ; AKHVLEDIANI, R. ; GRIDIN, V.V. ; HOFFMANN, A.: In: *Surf. Sci.* 562 (2004), 83 S
- [73] KUIPERS, E.W. ; VARDI, A. ; DANON, A. ; AMIRAV, A.: In: *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991), 116 S
- [74] KURTZ, O.: *Wachstum Von Rhodium Auf Einer Graphit(0001)- und Einer Rhenium(0001)-Oberfläche*, FU-Berlin, Diss., 1999
- [75] LADAS, S. ; KENNOU, S. ; HARTMANN, N. ; IMBIEHL, R.: In: *Surf. Sci.* 382 (1997), 49 S
- [76] LAHEE, A. ; TOENNIES, P.: In: *Physics World* (1993), 61 S
- [77] LANDREE, E. ; GROZEA, D. ; COLLEZO-DAVILA, C. ; MARKS, L.D.: In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), 7910 S
- [78] LIZZIT, S. ; BARALDI, A. ; GROSO, A. ; REUTER, K. ; GANDUGLIA-PIROVANO, M.V. ; STAMPFL, C. ; SCHEFFLER, M. ; STICHLER, M. ; KELLER, C. ; WURTH, W. ; MENZEL, D.: In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), 205419 S
- [79] LOMBARDO, .J. ; BELL, A.T.: In: *Surf. Sci. Rep.* 13 (1991), 1 S
- [80] MADEY, T.E. ; ENGELHARDT, H.A. ; MENZEL, D.: In: *Surf. Sci.* 48 (1975), 304 S
- [81] MAIER, F. ; KNEITZ, S. ; KOSCHEL, H. ; STEINRÜCK, H.P.: In: *Surf. Sci.* 377 (1997), 1101 S
- [82] MALEK, J. ; WATANABE, A. ; MITSUHASHI, T.: In: *Thermochimica Acta* 282/283 (1996), 131 S

- [83] MALIK, I. J. ; HRBEK, J.: In: *J. Vac. Sci. Techn. A* 10 (1992), 2565 S
- [84] MALIK, I.J. ; HRBEK, J.: In: *J. Phys. Chem.* 95 (1991), 10188 S
- [85] MAVRIKAKIS, M. ; HAMMER, B. ; NORSKOV, J.K.: In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), 2819 S
- [86] MEINEL, K. ; WOLTER, H. ; AMMER, Ch. ; BECKMANN, A. ; NEDDERMEYER, H.: In: *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997), 4611 S
- [87] MITCHELL, W.J. ; WEINBERG, W. H.: In: *J. Chem. Phys.* 104 (1996), 9127 S
- [88] NEMOSHKALENKO, V.V. ; ALESHIN, V.G.: *Electron Spectroscopy of Crystals*. New York, London : Plenum Press, 1979
- [89] NIEHUS, H.: *Online-Skript Vorlesung Oberflächenphysik*. 2004. – HU-Berlin
- [90] OVER, H. ; KIM, Y.D. ; SEITSONEN, A.P. ; WENDT, S. ; LUNDGREN, E. ; SCHMID, M. ; VARGA, P. ; MORGANTE, A. ; ERTL, G.: In: *Science* 287 (2000), 1474 S
- [91] OVER, H. ; SEITSONEN, A.P. ; LUNDGREN, E. ; WIKLUND, M. ; ANDERSEN, J.N.: In: *Chem. Phys. Lett.* 342 (2001), 467 S
- [92] OVER, H. ; SEITSONEN, A.P. ; LUNDGREN, E. ; WIKLUND, M. ; ANDERSEN, J.N.: In: *Chem. Phys. Lett.* 342 (2001), 467 S
- [93] PANIC, V. ; VIDAKOVIC, T. ; GOJKOVIC, S. ; DEKANSKI, A. ; MILONJIC, S. ; NIKOLIC, B.: In: *Electrochimica acta* 48 (2003), 3805 S
- [94] PEDEN, C.H.F.: *Surface Science of Catalysis: In Situ Probes and Reaction Kinetics*. Washington D.C. : American Chemical Society, 1992
- [95] PEDEN, C.H.F. ; GOODMAN, D.W. ; WIESEL, M.D. ; HOFFMANN, F.M.: In: *Surf. Sci.* 253 (1991), 44 S
- [96] PELZER, T. ; CEBALLOS, G. ; ZBIKOWSKI, F. ; WILLERDING, B. ; WANDEL, K. ; THOMANN, U. ; REUSS, Ch. ; FAUSTER, Th. ; BRAUN, J.: In: *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000), 2193 S
- [97] PFNÜR, H. ; FEULNER, P. ; MENZEL, D.: In: *J. Chem. Phys.* 79 (1983), 4613 S
- [98] PLIETKER, B. ; NIGGEMANN, M.: In: *Organic Lett.* 5 (2003), 3353 S

- [99] QUINN, P. ; BROWN, D. ; WOODRUFF, D.P. ; NOAKES, T.C.Q. ; BAILEY, P.: In: *Surf. Sci.* 491 (2001), 208 S
- [100] REDHEAD, P.A.: In: *Vacuum* 12 (1962), 203 S
- [101] RETTNER, C.T.: In: *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992), 383 S
- [102] RETTNER, C.T. ; AUERBACH, D.J.: In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), 4551 S
- [103] REUTER, K. ; GANGUGLIA-PARAVANO, M. V. ; SCHEFFLER, M.: In: *Chem. Phys. Lett.* 352 (2002), 311 S
- [104] REUTER, K. ; GANGUGLIA-PARAVANO, M.V. ; STAMPFL, C. ; SCHEFFLER, M.: In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), 165403 S
- [105] REUTER, K. ; SCHEFFLER, M.: In: *Phys. Rev. B* 65 (2001), 35406 S
- [106] REUTER, K. ; SCHEFFLER, M.: In: *Surf. Sci.* 490 (2001), 20 S
- [107] ROGOZIA, M.: *Aufbau und Anwendung der Metastabilen Deexzitationspektroskopie zur Untersuchung von Adsorbaten auf Ru(0001)*, HU-Berlin, Diplomarbeit, 1998
- [108] RÖSSLER, M.W.: *Rastertunnelmikroskopie bei hohen Drücken*, FU-Berlin, Diss., 2003
- [109] RUBY, C. ; FUSY, J.: In: *Appl. Surf. Sci.* 99 (1996), 393 S
- [110] SANKAR, J. ; SHAM, T.K. ; PUDDEPHAT, R.J.: In: *J. Met. Chem.* 9 (1999), 2439 S
- [111] SCHIMPF, S. ; MOHR, C. ; CLAUS, P.: *Nickel- und Ruthenium-Katalysatoren für die Hydrierung von Glukose*. 2004. – Poster d. Instituts f. Angewandte Chemie e.V., Berlin
- [112] SCHUBERT, J.: *Physikalische Effekte - Anwendungen, Beschreibung, Tabellen*. Weinheim : Physik-Verlag, 1984
- [113] SEAH, M.P. ; DENCH, W.A.: In: *Surf. Interf. Anal.* 1 (1979), 2 S
- [114] SHIRLEY, D.A.: In: *Phys. Rev. B* 5 (1972), 4709 S
- [115] SIX, C. ; BECK, K. ; WEGNER, A. ; LEITNER, W.: In: *Organometallics* 19 (2000), 4639 S

- [116] SKOTTKE-KLEIN, M.: *Der Halbleiter CsAu: Struktur und elektronische Eigenschaften dünner Filme auf Ru(001)*, FU-Berlin, Diss., 1990
- [117] SKRIVER, H.L. ; ROSENGAARD, N.M.: In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), 7157 S
- [118] SMOLUCHOWSKI, R.: In: *Phys. Rev.* 60 (1941), 661 S
- [119] SOKOLOWSKI, M. ; PFNÜR, H.: In: *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989), 183 S
- [120] SOKOLOWSKI, M. ; PFNÜR, H. ; LINDROOS, M.: In: *Surf. Sci.* 278 (1992), 87 S
- [121] SOMORJAI, G.A.: *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. New York : Wiley, 1994
- [122] STAMPFL, C. ; KREUTZER, H.J. ; PAYNE, S.H. ; PFNÜR, H. ; SCHEFFLER, M.: In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), 2993 S
- [123] STAMPFL, C. ; KREUZER, H.J. ; PAYNE, S.H. ; SCHEFFLER, M.: In: *Appl. Phys. A* 69 (1999), 471 S
- [124] STAMPFL, C. ; SCHEFFLER, M.: In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), 2868 S
- [125] STAMPFL, C. ; SCHEFFLER, M.: In: *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 1500 S
- [126] STAMPFL, C. ; SCHEFFLER, M.: In: *Surf. Sci.* 433 (1999), 119 S
- [127] STAMPFL, C. ; SCHWEGMANN, S. ; OVER, H. ; SCHEFFLER, M. ; ERTL, G.: In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 3371 S
- [128] [www.de.unicore.com](http://www.de.unicore.com)
- [129] SURNEV, I. ; RANGELOV, G. ; BLIZNAKOV, G.: In: *Surf. Sci.* 159 (1985), 299 S
- [130] TAKEHIRO, N. ; YAMADA, M. ; TANAKA, K. ; STENSGAARD, I.: In: *Surf. Sci.* 441 (1999), 199 S
- [131] TAKEUCHI, K. ; SUDA, A. ; USHIODA, S.: In: *Surf. Sci.* 489 (2001), 100 S
- [132] TAYLOR, N.J.: In: *Rev. Sci. Intr.* 40 (1969), 462 S
- [133] THOMPSON, A.: *X-Ray Data Booklet*. University of California : Berkeley National Laboratory, 2001



- [134] THOMPSON, M.D. ; HUNTINGTON, H.B.: In: *Surf. Sci.* 116 (1982), 522 S
- [135] TODOROVA, M. ; LI, W.X. ; GANDUGLIA-PIROVANO, M.V. ; STAMPFL, C. ; REUTER, K. ; SCHEFFLER, M.: In: *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002), 96103 S
- [136] TURNER, D.W. ; BAKER, C. ; BAKER, A.D. ; BRUNDLE, C.R.: *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. London : Wiley Interscience, 1970
- [137] VAN STADEN, M.J. ; ROUX, J.P.: In: *Appl. Surf. Sci.* 44 (1990), 259 S
- [138] WALTER, N.: *Aufbau eines elektrostatischen Energieanalysators*, HU-Berlin, Diplomarbeit, 1996
- [139] WANG, J. ; WANG, Y. ; JACOBI, K.: In: *Surf. Sci.* 488 (2001), 83 S
- [140] WEBELEMENTS: *Ruthenium*. 2004. – [www.webelements.com](http://www.webelements.com)
- [141] WHEELER, M. C. ; SEETS, D.C. ; MULLINS, C.B.: In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1997), 1572 S
- [142] WILLE, K.: *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*. Stuttgart : Teubner Verlag, 1996
- [143] XU, J. ; CHOYKE, W.J. ; YATES JR., J.T.: In: *Appl. Surf. Sci.* 120 (1997), 279 S
- [144] YAMAMURA, Y. ; TAWARA, H.: In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 62 (1996), 149 S
- [145] YEH, J.J. ; LINDAU, I.: In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 32 (1985), 1 S
- [146] ZAMBELLI, T.: *Dissoziationsvorgänge, Diffusion und Phasenbildung Bei der Adsorption an Oberflächen: Untersuchungen mit Dem Rastertunnelmikroskop*, FU-Berlin, Diss., 1996
- [147] ZHENG, J.P. ; XIN, Y.: In: *J. of Power Sources* 110 (2002), 86 S
- [148] ZUBKOV, T. ; MORGAN JR., G.A. ; YATES JR., J. T.: In: *Chem. Phys. Lett* 362 (2003), 181 S
- [149] ZUBKOV, T. ; MORGAN JR., G.A. ; YATES JR., J.T. ; KÜHLERT, O. ; LISOWSKI, M. ; SCHILLINGER, R. ; FICK, D. ; JÄNSCH, H.J.: In: *Surf. Sci.* 526 (2003), 57 S

# Anhang A

## Fitstrategie

Die experimentellen XP Daten wurden nach folgendem Konzept entfaltet:

1. Zunächst wurde das Spektrum der sauberen Oberfläche entfaltet. Dazu wurden drei Komponenten benutzt: neben der Volumenlinie, die bei den Anpassungen immer als Bindungsenergiereferenz gleich Null gesetzt wurde, wurden Beiträge der ersten und zweiten Rutheniumlage berücksichtigt (Ru(I) bzw. Ru(II)). Die beste Anpassung führte zu einem Asymmetrieparameter von 0.12 und einer Lorentzbreite von 0.18. Diese Parameter wurden bei allen weiteren Anpassungen beibehalten.
2. Im zweiten Schritt wurde das Spektrum einer mit etwa 1 *MLE* bedeckten glatten Oberfläche nach dem Koordinationskonzept angepaßt. Dies erlaubte sowohl eine Kontrolle der zugeordneten Linienpositionen als auch die Ermittlung der kleinsten erreichbaren Gaußbreiten an einer geordneten Oberfläche.
3. Im dritten Schritt wurden alle Spektren nach dem Koordinationskonzept angepaßt. Dabei wurden die Gaußschen Linienbreiten je nach Ordnung der Oberfläche variiert. Bei Hinweisen auf eine Oxidation der Oberfläche wurden entsprechende Anpassungen mit den aus der Literatur bekannten Linienpositionen von Volumenoxiden und ihren Oberflächenbeiträgen durchgeführt. Wegen der begrenzten energetischen Auflösung der Spektren von etwa 0.1 *eV* besteht eine entsprechende Unsicherheit der Linienpositionen bei Spektren mit wenig Struktur von etwa 0.05 *eV*.

# Anhang B

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

**AES:** Auger Electron Spectroscopy

**ARUPS:** Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

**cus:** coordinative unsaturated sites

**DSC:** Differential Scanning Calometry

**ESCA:** Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

**HRXPS:** High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy

**HT:** High Temperature Preparation

**In-Situ-XPS:** In-Situ X-Ray Photoelectron Spectroscopy

**LEED:** Low Energy Electron Diffraction

**LT:** Low Temperature Preparation

**MLE:** Monolayer Equivalent

**PEEM:** Photo Electron Emission Microscopy

**SAED:** Selective Area Electron Diffraction

**SIMS:** Secondary Ion Mass Spectrometry

**SPEM:** Scanning Photoelectron Microscopy

**STM:** Scanning Tunneling Microscopy

**TDS:** Thermische Desorptionsspektroskopie

**TEAS:** Thermal Energy Atom Scattering

**UPS:** Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

**XPS:** X-Ray Photoelectron Spectroscopy (s. ESCA)

# Anhang C

## Eigene Veröffentlichungen

Zu dieser Arbeit

”Spectral and spatial anisotropy of the oxide growth on Ru(0001)”  
A. Böttcher, U. Starke, H. Conrad, R. Blume, H. Niehus, L. Gregoratti, B. Kaulich, A. Barinov, M. Kiskinova;  
Journal of Chemical Physics 117 (2002) 8104

”Oxide-free oxygen incorporation into Ru(0001)”  
R. Blume, H. Niehus, H. Conrad, A. Böttcher;  
Journal of Chemical Physics 120 (2004) 3871

”Surface-Defect-Mediated Channel for Oxygen Incorporation into Ru(0001)”  
R. Blume, H. Niehus, H. Conrad, A. Böttcher;  
Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 14332

”Identification of subsurface oxygen species during oxidation of Ru(0001)”  
R. Blume, H. Niehus, H. Conrad, A. Böttcher, L. Aballe, L. Gregoratti, A. Barinov, M. Kiskinova;  
online veröffentlicht im Journal of Physical Chemistry B, 06.07.2005

Sonstige

”Spectral Emissivities at Wavelengths in the Range 500-653 nm, Enthalpies and Heat Capacities of the Liquid Phases of Co, Ti, and Zr”  
J. Qin, M. Rösner-Kuhn, K. Drewes, U. Thiedemann, G. Kuppermann, B. Camin, R. Blume, M. Froberg,  
High Temperature and Materials Science 37 (1997) 129

# Danksagung

Mein besonder Dank gilt Horst Niehus, der mir diese Arbeit im Lehrstuhl für Atomare Streuprozesse (ASP) des Instituts für Physik der HU-Berlin ermöglichte und mir immer mit seinen weitreichenden Erfahrungen zur Seite stand. Mein ganz persönlicher Dank geht an Artur Böttcher, dessen Anregungen und Freude am Thema immer eine große Motivation darstellten. Besonderen Dank auch an Horst Conrad und Maya Kiskinova für die fruchtbare Zusammenarbeit und die Möglichkeit in Trieste zu experimentieren. Vielen Dank an Ralf-Peter Blum und Frank Balzer, die sich immer Zeit für eine Diskussion genommen haben. Ich bedanke mich bei den beteiligten Arbeitsgruppen um Maya Kiskinova in Trieste und um Robert Schlögl in Berlin für die Unterstützung und gute Zusammenarbeit. Und zum Schluß mein Dank an meine Mama, die Korrektur lesen mußte. Ihr habt mir sehr geholfen!!!

# Lebenslauf

Name:	Raoul Blume
Ausbildung	
1973-1986	Schulausbildung in Braunschweig Abschluß: Abitur
1986-1987	Physikstudium, TU-Braunschweig
1988-1989	Betriebswirtschaftsstudium, LMU, München
1990-1999	Physikstudium, TU-Berlin; Abschluß: Diplom-Physiker
Beruflicher Werdegang	
6/1999-9/1999	wissenschaftlicher Mitarbeiter, AG Prof. Dr. H.J. Fecht Institut für metallische Werkstoffe, TU-Berlin
12/1999-12/2004	wissenschaftlicher Mitarbeiter, AG Prof. Dr. H. Niehus, Institut für Physik, HU-Berlin
01/2005-03/2005	wissenschaftlicher Mitarbeiter, Prof. Dr. R. Schlögl, AG Oberflächenanalyse, Abteilung für Inorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der MPG, Berlin
seit 06/2005	wissenschaftlicher Mitarbeiter, AG Prof. Dr. K. Rademann Institut für Chemie HU-Berlin

# Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig ohne fremde Hilfe verfaßt und nur die angegebene Literatur und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Raoul Blume

10. Februar 2005